

**I. Ueber die Ausbreitung der Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen;  
von Dr. Carl Marangoni.**

Prof. d. Physik am K. Liceo Dante in Florenz.

Erster Theil.

Im Jahre 1865 stellte ich über die Ausbreitung einer Flüssigkeit auf einer anderen viele Untersuchungen an, und veröffentlichte deren Resultate noch in demselben Jahr in einer Brochüre <sup>1)</sup>. In diesen »Annalen« fand ich eine Abhandlung Herrn Lüdte's über denselben Gegenstand <sup>2)</sup>, und später in der Zeitschrift »Les Mondes« <sup>3)</sup> einen Auszug einer Arbeit des Hrn. Mensbrugghe, welcher dieselben Untersuchungen und Theorien, die er schon früher in den »Mémoires de l'Académie de Bruxelles« Bd. XXXIV, veröffentlicht hatte, für sich in Anspruch nimmt. Da nun in diesen beiden Arbeiten dieselben Theorien und Thatsachen behandelt werden, welche ich vor einigen Jahren entdeckt habe, so hielt ich es für nöthig einen Auszug jener meiner Untersuchungen, in irgend einer physikalischen Zeitschrift zu veröffentlichen, um dieselbe in größern Kreisen bekannt zu machen, wie auch um meinerseits auf die Priorität der Lüdte- und Mensbrugghe'schen Arbeiten Anspruch zu machen.

1) *Sull' espansione delle gocce di un liquido galleggiante sulla superficie di altro liquido.* (Pavia, tip. Fusi. Agosto 1865).

2) Lüdte, Ueber die Ausbreitung der Flüssigkeiten aufeinander. Diese Ann. Bd. 137, S. 362 ff.

3) Mensbrugghe, *sur la tension superficielle des liquides etc.* Les Mondes, T. XXI, p. 682. 1869. (Ann. Bd. 141, S. 287 und 608).

Poggendorff's Annal. Bd. CXLIII.

In diesem ersten Theile habe ich Alles sich auf den Mechanismus des Phänomens Bezügliche gesammelt, d. h. ich habe mich in demselben an die von den beiden oben genannten Autoren befolgte Untersuchung gehalten. Im zweiten Theil behandle ich Alles, was die physische Erscheinung des Phänomens betrifft.

2. Bekanntlich zeigt uns das Phänomen der Ausbreitung der Tropfen folgende zwei Phasen: Ein Tropfen Oel, z. B. auf Wasser gegossen, welches sich in einem reinen Gefäße befindet, breitet sich aus und bedeckt die ganze Oberfläche des Wassers; später sammelt sich das überflüssige Oel in einer grossen Anzahl Tröpfchen, welche auf der Oberfläche zerstreut sind. Gießt man nun noch einen Tropfen von demselben Oel auf die Oberfläche, so breitet er sich nicht mehr aus, sondern wird linsenförmig; dasselbe geschieht mit allen Tropfen, welche man nachträglich auf die Oberfläche gießt. Man kann daher annehmen, daß die Oberfläche des Wassers durch die Oelschicht, die sie bedeckt, gesättigt ist.

Schon die Thatsache allein, daß sich der erste Tropfen ausbreitet und die folgenden nicht, berechtigt mich, mehrere der frühern Erklärungen dieser Erscheinung als unrichtige zu bezeichnen, ganz besonders aber die früher so berühmte von Fusinieri, welcher der verdünnten Materie eine abstossende Kraft zuschrieb, die er für fähig ausgab bis ins Unendliche zertheilt zu werden.

3. Aber die Ausbreitung der Tropfen hat gewöhnlich einen so schnellen Verlauf, daß man in gewöhnlichen Gefäßen den Fortgang der Erscheinung gar nicht beobachten kann, und nur das Endresultat sieht. Deshalb stellte ich meine Versuche in einem mächtigen Wasserbehälter (dem grossen Bassin der Tuileries in Paris) an, der einen Durchmesser von ungefähr 70 Meter hat.

Ich warf einen mit Oel getränkten Badeschwamm ins Bassin und bemerkte, daß sich um denselben eine kreisförmigen Linie bildete, welche der Rand des sich ausbreitenden Oeles war.

Dieser Rand erweiterte sich mit grosser Schnelligkeit,

und zeigte sich als eine sehr scharfe Linie, jedoch konnte ich das Oel innerhalb desselben nicht unterscheiden.

Eine sehr wichtige Thatsache ist der Umstand, dafs man diesen flüssigen Rand in den Versuchen, welche im Laboratorium angestellt werden, wegen der grofsen Schnelligkeit, womit sich derselbe ausbreitet, nicht bemerkt, und ich glaube, dafs gerade dieser Umstand die wahre Erklärung der Erscheinung so lange verzögert hat.

4. Nach dieser Untersuchung nahm ich mit Gewifsheit an, dafs die Ursache der Ausbreitung folgende seyn müsse: nehmen wir die Oberfläche einer Flüssigkeit, welche mit einer starken Oberflächenspannung versehen ist, das Wasser, und giefsen auf dasselbe einen Tropfen einer mit weniger Spannung versehenen Flüssigkeit, das Oel, so haben wir als Folge, dafs die Oberflächenspannung des Wassers auf der Oberfläche der gegenseitigen Berührung mit dem Oel, theilweise vermindert worden ist. Wenn also die Summe der Spannung beider Flächen, der obern und untern, des Oeltropfens geringer ist als die freie Oberfläche des Wassers, so mufs diefs den Rand des Tropfens mit sich ziehen und fortfahren denselben zu erweitern. Wenn dagegen jene Summe gröfser ist als die Flüssigkeitsspannung, so bleibt der Tropfen unbeweglich und linsenförmig.

Die Verrichtung der Oberflächenspannung des Wassers, welche die Erscheinung hervorruft, wird durch folgende Untersuchungen erwiesen:

5. Ich bedeckte eine grofse Fläche des grofsen Wasserbehälters mit Staub, und, nachdem ich einen Tropfen darauf geschüttet hatte, sah ich alle Staubtheilchen sich im Kreise in der Richtung der Ausbreitung bewegen, und zwar nicht nur in der nächsten Nähe des Tropfens, sondern auch mehrere Decimeter von demselben entfernt, und wo noch keine Spur von Oel war. Diese Bewegung konnte nicht durch einen Impuls des Tropfens verursacht worden seyn, sondern sie war natürlicherweise die Folge der Oberflächenspannung des Wassers, welche eine grofse Ausdehnung um den Tropfen hatte. Die Schnelligkeit, mit der sich der

Rand ausbreitete, betrug ungefähr zwei Meter in der Secunde, aber dieselbe ist viel gröfser, wenn die Oberfläche des Wassers ganz rein ist.

Der Rand breitete sich indessen fortwährend aus und bedeckte das ganze Bassin mit einer sehr dünnen Oelschicht.

6. Ich wollte die Versuche darauf zu Hause wiederholen, um die Phasen näher betrachten zu können, und ein günstiger Umstand liefs mich ein Mittel entdecken, wodurch die Ausbreitung so sehr verlangsamt wird, dafs man derselben ganz leicht und auch auf einer kleinen Oberfläche folgen kann.

Ich nahm eine einen halber Meter breite Glasplatte, gab ihr eine waagrechte Stellung und gofs eine Schicht Wasser darauf, welche einen Durchmesser von 3<sup>mm</sup> erreichen konnte, ohne von der Platte herabzufliefsen. Auch hier streute ich Staub (z. B. von Schwefelblumen) auf das Wasser, und nachdem ich einen Tropfen Oel in den Mittelpunkt gegossen hatte, sah ich, wie sich dieser mit seinem ganz sichtbaren flüssigen Rande ausbreitete, und zu gleicher Zeit sah ich, wie sich der Staub auf dem Wasser, welches sich bewegte, von dem Tropfen auf eine Distanz von 2 Decimeter, d. h. fast am Rande der Platte, entfernte.

Die so auferordentlich langsamere Ausbreitung des Tropfens auf einer dünnen Wasserschicht, ist ebenfalls ein Beweis, dafs die Ausbreitung von der Zusammenziehung der Flüssigkeitsoberfläche, auf die der Tropfen gegossen wird, abhängt, da in diesem Falle die Oberfläche des Wassers, wegen der Reibung auf der Glasplatte, im Rinnen sehr verlangsamt wird.

7. Ich machte auch den Versuch, die Tropfen auf einer kaum mit einer dünnen Schicht Flüssigkeit angefeuchteten Glasplatte auszubreiten, und zwar um zu beweisen, dafs die Ausbreitung in jeder Richtung gleichförmig stattfindet, also auch wenn die Glasplatte senkrecht gehalten wird, was eine jede Theilnahme der Schwerkraft bei der Erscheinung ausschliesst. Lüdige bediente sich bei seinen Experimenten

besonders der mit einer sehr dünnen Flüssigkeitsschicht angefeuchteten Glasplatten, und dieß ist gewifs die beste Art um die gegenseitige Ausbreitung verschiedener Flüssigkeiten zu bestimmen; aber für meinen Zweck zog ich die schon genannte Methode, eine 3<sup>mm</sup> dicke Schicht auf eine Glasplatte zu gießen, vor, und bediente mich auch der freien auf einem mit Leinwand überzogenen Rahmen sich befindenden Flüssigkeitslamellen.

8. Wenn das Experiment auf einer, mit einer Schicht von 3<sup>mm</sup> Wasser bedeckten Glasplatte geschieht, erfolgt die Ausbreitung um so rascher, je größer die darauf gegossenen Oeltropfen sind (es versteht sich von selbst, daß das Wasser erneuet und die Glasplatte bei jedem neuen Experimente vollständig gereinigt werden muß). Wenn man sehr große Tropfen anwendet, ist die Ausbreitung so heftig, daß sich bei der ersten Berührung die ganze Wasserschicht zurückzieht, so daß das Oel vom Wasser abgesondert auf der Glasplatte sitzen bleibt. Diese Thatsache giebt uns ebenfalls einen augenscheinlichen Beweis von der Verrichtung der Oberflächenspannung des Wassers.

9. Aber der Hauptbeweis meiner Theorie ist folgender: alle mit weniger Cohäsionskraft versehenen Flüssigkeiten breiten sich auf der Oberfläche der mit mehr Cohäsionskraft ausgestatteten Flüssigkeiten aus, während diese letztern auf der Oberfläche der erstern immer die Tropfenform beibehalten. So breiten sich alle Flüssigkeiten auf dem Wasser aus, da dieß (mit Ausnahme des Quecksilbers) die mit der stärksten Cohäsionskraft versehene Flüssigkeit ist; dagegen habe ich keine Flüssigkeit gefunden, welche sich auf dem Schwefeläther, der am wenigsten Cohäsionskraft besitzt, ausgebreitet hätte.

Ich theilte darauf die von mir untersuchten Flüssigkeiten in eine Rangordnung, indem ich bei der mit der schwächsten Cohäsionskraft versehenen anfang. Um ziemlich annähernde Zahlen der gegenseitigen Cohäsion zu geben, maß ich die Höhe, zu der sich die Flüssigkeiten in einem Capillarrohr von 1<sup>mm</sup> Durchmesser erhoben, worauf ich diese Höhen mit

der Dichtigkeit der betreffenden Flüssigkeiten multiplicirte. So erhielt ich das Gewicht der einzelnen flüssigen Colonnen, welche die Gewalt des Meniskus oder die Spannung der freien Oberfläche darstellten.

Diese Zahlen sind den von Quincke, in seinen interessanten Untersuchungen, Capillarconstanten genannten Größen proportional<sup>1)</sup>. Die von mir gefundenen Zahlen stehen mit denen von Mensbrugghe und Lüttge gefundenen im Verhältniß, und es genügt, sie mit 0,4 zu multipliciren, um sie mit einander zu vergleichen.

In nachstehender Tabelle sind die Flüssigkeiten, nach der respectiven Capillarconstante, verzeichnet, und ich habe die von mir gefundenen Zahlen mit denen der beiden obgenannten Autoren verglichen.

Capillarconstanten.

|                            | Marangoni      |             |        |
|----------------------------|----------------|-------------|--------|
|                            | $h \times 0,4$ | Mensbrugghe | Lüttge |
| Schwefeläther              | 1,8            | 1,88        | 1,89   |
| Alkohol                    | 2,6            | 2,5         | 2,5    |
| Seifenwasser <sup>2)</sup> | 2,8            | 2,83        | 2,8    |
| Citronenöl                 | 3,0            | —           | —      |
| Schwefelkohlenstoff        | 3,3            | 3,57        | 3,31   |
| Olivöl                     | 3,6            | 3,42        | —      |
| Wasser                     | 8,4            | 7,3         | 7,58   |

Die Zähler aller dieser Flüssigkeiten stimmen so ziemlich überein, jedoch mit Ausnahme des Wassers, und vielleicht deshalb, weil ich, da zu allen meinen Versuchen sehr viel Wasser verbraucht wurde,\* nicht destillirtes, sondern Seinewasser nahm.

Es ist zu bemerken, daß jede in dieser Tabelle verzeichnete Flüssigkeit sich auf der nachfolgenden ausbreitet und

1) Quincke, *Nuovo Cimento*. 1869 bis 70. (Ann. Bd. 139, S. 1.)

2) Es ist ein zu erwähnender Umstand, daß diese Seifenflüssigkeit im Capillarrohr dieselbe Höhe, also auch dieselbe Oberflächenspannung zeigt, gleichviel ob in derselben eine große oder auch eine nur sehr kleine Menge Seife enthalten ist.

nie auf der vorangehenden, auf der sie in Linsenform sitzen bleibt.

10. Die No. 2 angeführte Thatsache ist merkwürdig, da sie uns sowohl ein Beispiel der Ausbreitung, als auch der Zusammenziehung der Tropfen giebt.

Ich dachte, daß in diesem Falle die ganze dünne Oelschicht, welche das Wasser bedeckt, die Verringerung der Oberflächenspannung nach sich ziehe, und zwar in so hohem Grade, daß dieselbe noch geringer werde als die eigentliche Spannung des Oels. Um mich dessen zu vergewissern, maß ich die Höhe der, sowohl mit unbedeckter als auch mit einer mehr oder weniger dicken Oelschicht bedeckten Oberfläche des Wassers in einem Capillarrohr von 1<sup>mm</sup> Durchmesser; die hier verzeichneten Zahlen bestätigten meine Voraussetzungen.

|                                    |                       |
|------------------------------------|-----------------------|
| Wasser mit unbedeckter Oberfläche  | 21 <sup>mm</sup> Höhe |
| „ mit einer sehr dünnen Oelschicht |                       |
| bedeckt . . . . .                  | 13 „                  |
| „ mit einer dickern Oelschicht be- |                       |
| deckt (die Dicke des Oels ist      |                       |
| abgerechnet) . . . . .             | 15 „                  |

Man kann also mit Sicherheit annehmen, daß wenn eine Flüssigkeit *B* sich auf einer Flüssigkeit *A* ausgebreitet hat, erstere die Oberflächenspannung der Flüssigkeit *A* verringert, und zwar so, daß *B*, welches eine geringere Oberflächenspannung hatte, nun eine größere hat als *A*.

11. Von der in No. 9 angegebenen Regel scheint das Quecksilber eine Ausnahme zu machen, denn da es 6 bis 7 mal mehr Cohäsion besitzt als das Wasser, so sollte man glauben, daß sich alle Flüssigkeiten auf demselben ausbreiten würden. Doch ist dies nicht der Fall, da sich weder das Wasser, noch das Oel, noch der Schwefelkohlenstoff, ja nicht einmal das Seifenwasser darauf im Geringsten ausbreitet. Nur Alkohol und Aether breiten sich darauf aus, jedoch geschieht auch dies so langsam und unregelmäßig, daß die Erscheinung ein ganz anderes Aussehen hat, als die Ausbreitung auf den anderen Flüssigkeiten.

Der Grund dieser Ausnahme ist folgender: die Adhäsion des Wassers, des Oels usw. zum Quecksilber (wie überhaupt zu allen Metallen) ist nur eine geringe. Diese geringe Adhäsion hat nun zur Folge, die Oberflächenspannung des Quecksilbers in nur sehr schwachem Grade zu vermindern, und dann ist die Summe beider Oberflächenspannungen der Tropfen gröfser als die freie Oberflächenspannung des Quecksilbers, so dafs die Tropfen sich nicht ausbreiten.

12. Was die auferordentliche Langsamkeit, womit sich Alkohol und Aether auf Quecksilber ausbreiten, anbelangt, glaubte ich dies durch die Thatsache zu rechtfertigen, dafs die Oberfläche des Quecksilbers jeder Verrückung einen sehr grofsen Widerstand leistet, und dies brachte mich zu der Meinung, dafs das Quecksilber eine sehr klebrige Flüssigkeit sey. Aber nach den schönen Untersuchungen Plateau's <sup>1)</sup> über die Klebrigkeit der Flüssigkeiten mufs ich das klebrige Wesen des Quecksilbers auf dessen Oberfläche beschränken.

13. Wenn ein Tropfen einer Flüssigkeit *B* auf die weniger cohärente Oberfläche einer Flüssigkeit *A* gegossen wird, so breitet sich der Tropfen *B* nicht aus, und kann folgende drei charakteristische Formen annehmen. Wenn die Oberflächenspannung der obern Calotte des Tropfens gröfser ist als die der untern Calotte <sup>2)</sup>, so trachtet der Tropfen sich ganz mit der Flüssigkeit *A* zu bedecken und daher unterzusinken; aber der Drang der Flüssigkeit *A* nach oben läfst den Tropfen nicht ganz sinken, so dafs dieser ein wenig hervorsticht und eine kleine Calotte seiner freien Oberfläche hat.

Wenn dagegen die Spannung der obern Calotte des Tropfens kleiner ist als die der untern Calotte, so trachtet der Tropfen sich vollständig von der Flüssigkeit *A* zu befreien; aber das Gewicht des Tropfens *B* wird ihn theilweise in die Flüssigkeit *A* versenken, und folglich wird er

1) Plateau. *Ann. de chim. et de phys.* t. 17 p. 260 bis 276. 1869. (Ann. Bd. 141, S. 44.)

2) Als untere Calotte bezeichne ich die Berührungsschicht beider Flüssigkeiten.

an seinem untern Theile eine kleine Calotte der Flüssigkeit *A* bekommen, auf die er sich stützt, und wird in Form einer kleinen Kugel aus der Oberfläche der Flüssigkeit hervorragen.

Wenn schliesslich die Oberflächenspannung der beiden Calotten des Tropfens gleich ist, werde der Tropfen die Linsenform annehmen, gerade wie der Oeltropfen auf der Oberfläche des Wassers, auf das man schon früher einen Tropfen Oel gegossen hat.

14. Um zu erfahren, bis zu welchem Punkte die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten bei gegenseitiger Berührung der Oberflächen vermindert werde, stellte ich auf freischwebenden Flüssigkeitslamellen folgende Versuche an:

Ich nahm einen aus metallischem Draht gefertigten Rahmen, tauchte ihn in eine Seifenlösung und zog ihn mit einer Seifenwasserlamelle bedeckt wieder heraus. Ich versuchte diese Lamelle mit einem Wasserstrahl zu durchdrängen, und das Wasser kam unten heraus, ohne die Lamelle zu verletzen. Dasselbe geschieht, wenn man anstatt eines Wasserstrahls Oel, Schwefelkohlenstoff, Citronenöl oder Seifenwasser nimmt.

Dies beweist, dass alle genannten Flüssigkeiten Adhäsion für das Seifenwasser haben, und zwar eine noch grössere, als die Cohäsion der Lamelle selbst; sonst würde die Lamelle, da sie vom Strahl durchbrochen wurde, vernichtet worden seyn. Uebrigens haben die Flüssigkeiten, welche durch die Seifenlösung dringen, ohne die Lamelle zu zerstören, alle mehr oder wenigstens so viel Cohäsion wie die Lamelle selbst.

15. Im entgegengesetzten Falle, d. h. wenn der Strahl, der durch die Lamelle dringt, einer Flüssigkeit angehört, die weniger Cohäsion hat, als die der Lamelle, so kann diese nicht mehr bestehen, sondern zerplatzt bei der ersten Berührung einer solchen Flüssigkeit.

Ebenso zerplatzt die Seifenwasserlamelle augenblicklich, wenn sie mit einem Tropfen Alkohol oder Aether in Berührung kommt. Dieses Resultat ist nur dem Anscheine

nach von dem von Lütftge gefundenen verschieden. Er hat Oellamellen gemacht und nachdem er einen Tropfen Seifenwasser (welches weniger Cohäsion besitzt als das Oel) darauf gegossen, festgestellt, daß dieser Tropfen sich ausbreitet, indem er die Stelle des Oels einnimmt, und daß am Ende eine reine Seifenwasserlamelle auf dem Rahmen zurückbleibt. Was den Alkohol und Aether anlangt, darf man annehmen, daß im Anfange dieselbe Erscheinung stattfindet, daß aber später, da weder der Alkohol, noch der Aether die Fähigkeiten haben, Lamellen zu bilden, zerfallen und dadurch das ganze System zerstören.

16. Die Beobachtungen über die Strahlen, welche durch die Lamelle dringen, beweisen also die starke Adhäsion, welche zwischen zwei Flüssigkeiten besteht: jetzt müssen wir untersuchen, bis zu welchem Punkte diese Adhäsion die Oberflächenspannung der sich gegenseitig berührenden Oberflächen verändere.

Zu diesem Zwecke stellte ich folgenden Versuch an: Ich nahm ein Capillarrohr und gab in dasselbe zwei Colonnen von zwei verschiedenen Flüssigkeiten, so daß die eine die Oberfläche der andern berührte. Der den beiden Flüssigkeiten gemeinschaftliche Meniskus mußte das Maas der Oberflächenspannung der gegenseitigen Berührung der Oberfläche geben. Nehmen wir an, in das Capillarrohr sey eine Wasser- und eine Schwefelkohlenstoffsäule gegeben, und halten wir das Rohr waagerecht, so werden wir folgende zwei Thatsachen betrachten können: 1) Die ganze flüssige Säule bewegt sich mit großer Schnelligkeit von der Extremität, welche den Schwefelstoff enthält, gegen das Wasser, und um sie zu beruhigen, muß man das Rohr sehr stark neigen, indem man die Extremität, welche das Wasser enthält, aufrichtet. 2) Die Berührungsschicht beider Flüssigkeiten ist meniskusartig geformt und hat ihre Höhlung gegen den Schwefelkohlenstoff gerichtet. Durch diese Einrichtung haben wir den Meniskus des Wassers, welcher die flüssige Säule des Schwefelkohlenstoffs gegen das Wasser zu ziehen trachtet, und anderseits den Menis-

kus des Schwefelkohlenstoffs und den der Trennungsoberfläche der zwei Flüssigkeiten, die, da sie beide mit ihrer Höhlung gegen die dem Rohr entgegengesetzte Extremität gerichtet sind, die Anziehung des Meniskus des Wassers zu verhindern suchen. Nennen wir

*a* die Spannung des Meniskus des Wassers

*b* die Spannung des Meniskus des Schwefelkohlenstoffs

*c* die Spannung des den beiden Flüssigkeiten gemeinschaftlichen Meniskus,

so wird die resultirende Gewalt, die die flüssige Säule in Bewegung setzt, folgende Differenz seyn

$$a - (b + c)$$

und da sich die Säule gegen *a* bewegt, so haben wir

$$a > b + c$$

und folglich

$$c < a - b,$$

das heist, die Spannung des beiden Flüssigkeiten gemeinschaftlichen Meniskus ist kleiner als der Unterschied der Spannung der beiden Flüssigkeiten, wenn dieselben einzeln genommen werden.

Dieses Ergebniss genügt schon allein zur Erklärung der Ausbreitung, denn wenn  $b + c$  kleiner ist als *a*, muß *a* die Flüssigkeit des Tropfens nach sich ziehen und denselben ausbreiten. Und hier erinnere ich wieder an die in Nummer 10 erwähnte Thatsache, daß die allergeringste Oelschicht auf dem Wasser dessen Oberflächenspannung so sehr schwächt, daß diese noch geringer als die des Oels wird, eine Thatsache, die die soeben angeführte noch mehr bekräftigt. Ja das Ergebniss der Oelschicht wird vielleicht so weit führen, festzustellen, wie weit die Molecularthätigkeit empfindbar sey, da man die Dicke der Oelschicht, welche das Wasser bedeckt, messen kann.

17. Wir können also alles die Ausbreitung und Zusammenziehung der Tropfen Betreffende in folgenden Gesetzen zusammenfassen:

1) Eine jede Flüssigkeit hat eine eigene Oberflächenspannung, welche sich bei der Erscheinung der Tropfenausbreitung in dynamischer Thätigkeit offenbart.

2) Die gemeinschaftliche Oberfläche zweier Flüssigkeiten hat eine geringere Oberflächenspannung als die Differenz der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten selbst (mit Ausnahme des Quecksilbers).

3) Und wenn man deshalb die Tropfen einer mit weniger Cohäsion versehenen Flüssigkeit auf eine mit mehr Cohäsion versehene schüttet, wird dieser sich ausbreiten müssen; im entgegengesetzten Falle bleibt der Tropfen unbeweglich und in Linsenform sitzen. Wenn man daher die Flüssigkeiten je nach ihrer Oberflächenspannung oder Capillarconstante in eine steigende Rangordnung stellt, wird man sehen, daß eine jede Flüssigkeit der Rangordnung sich auf allen nächstfolgenden ausbreitet, wogegen sich keine auf der ihr vorangehenden ausbreitet, sondern in Tropfenform darauf sitzen bleibt.

#### Zweiter Theil.

18. Wir haben nun alle Ergebnisse erörtert, die sich auf den mechanischen Theil der Erscheinung beziehen, mit dem sich auch Mensbrugge und Lütge beschäftigten; es sey mir daher gestattet, jetzt alle andern von mir beobachteten Ergebnisse über die verschiedenen Erscheinungen, welche das Phänomen der Ausbreitung darbietet, in Kürze zusammenzufassen.

Wenn man recht grofse Tropfen Olivenöl auf eine recht weite Wasseroberfläche (wie z. B. auf jene des No. 3 angegebenen Wasserbehälters) schüttet, so ist die Ausbreitung nicht mehr so flüchtig wie in den kleinen Gefäßen, sondern fortschreitend und sie bietet uns ganz neue und sehr wichtige Erscheinungen dar. Nachfolgend gebe ich eine kurze Beschreibung davon.

19. Der Tropfen breitet sich mit Schnelligkeit aus, und sobald er einen gewissen Durchmesser (der vom Volumen des Tropfens unabhängig ist und mehrere Centimeter grofs wird) erreicht hat, nimmt er einen gewissen Glanz an, wie im Falle der Totalreflexion das Weifs erster Classe

der  
Stad  
2  
ten  
seln  
Brei  
und  
trum  
2  
ligk  
zwe  
Ring  
und  
Tro  
lose

Fel  
fort  
sam  
ord  
trum  
gen  
bes  
die  
erst  
und  
sch  
gel  
ber  
Gr  
Flo

Flo  
Br  
un  
sie  
Da

der Newton'schen Farbenringe. Ich werde dies erste Stadium der Ausbreitung »erweiterte Tropfen« nennen.

20. In der Folge entstehen am Rande des »erweiterten Tropfens« glänzend farbige Ringe, welche abwechselnd roth und grün sind und sich sowohl in Zahl als in Breite vermehren; später vermindert sich ihr Durchmesser und endlich verschwinden sie ganz, indem sie in das Centrum des Tropfens übergehen.

21. Dann gewinnt der Rand des Tropfens an Schnelligkeit und verliert die farbigen Ringe. Es entstehen nun zwei verschiedene Bilder, das centrale mit den farbigen Ringen, welches ich den »regenbogenfarbigen Fleck« nenne, und das zwischen diesem Fleck und dem Rande des Tropfens befindliche farblose Bild, welches ich daher »farblosen Schleier« nenne.

22. Von dem Augenblicke an, in dem sich die beiden Felder getrennt haben, fährt der regenbogenfarbige Fleck fort sich zu vergrößern, jedoch geschieht dies sehr langsam. Jetzt können die Farben der Ringe in zwei Rangordnungen getheilt werden: die erste, welche vom Centrum ausgehend, aus abwechselnd rothen und grünen Ringen von einer überraschenden Reinheit und Lebhaftigkeit besteht, ohne von andern Farben unterbrochen zu werden; die zweite, welche gleich nach dem äußersten Grün der ersten Rangordnung beginnt, aus farbigen Ringen besteht und in folgender Ordnung von innen nach außen fortschreitet: blau, roth, rothgelb, lichtblau, kaffeebraun, goldgelb, silberweiß und endlich eine strahlige und sehr wenig bemerkbare blaue Schattirung. Ich nenne diese letzte Gränze der Farben die »Franse« des regenbogenfarbigen Flecks.

23. Nach einiger Zeit erreicht der regenbogenfarbige Fleck seine höchste aus einigen Centimetern bestehende Breite, worauf die Farben nach einander verschwinden, und indem dieses Verschwinden den Mittelpunkt erreicht, sieht man gar nichts mehr von dem regenbogenfarbigen Fleck. Der Rand dagegen fährt fort sich zu erweitern.

24. In einer gewissen Entfernung von dem äußeren Ende der Franse bildet sich eine Anzahl kleiner aschfarbener Kreise von einigen Millimetern Durchmesser. Es sind kleine Tröpfchen Oel, welche sich in sehr dünne und kleine Scheiben gesammelt haben. Das Merkwürdige an diesen Scheiben ist, daß sie in der Mitte ein Loch bekommen, ohne sich je auszubreiten; später werden sie an einer Seite dünner und zerreißen, und nachdem sie sich in Halbmondform verwandelt haben, verwandeln sie sich wieder in ganz kleine Tröpfchen, und immer kleiner und kleiner werdend, verschwinden sie endlich ganz. Diese merkwürdige und unendliche Menge zeigt sich hauptsächlich gleich nach dem Verschwinden der regenbogenfarbigen Flecke, und dauert bloß einige Secunden.

25. Hiemit hätte ich demnach alle Stadien der Erscheinung erörtert, welche die Ausbreitung eines Oeltropfens auf einer sehr großen Oberfläche, die man Normalausbreitung nennen könnte, betrifft. Es ist wichtig zu bemerken, daß ein Tropfen in dem Augenblicke, wo er die Linsenform verliert, durch drei verschiedene Stadien geht, indem sich seine Dichtigkeit fortwährend vermindert, und daß uns ein jedes Stadium merkwürdige Eigenthümlichkeiten darbietet.

Diese drei Stadien sind: 1) Der erweiterte Tropfen (farblos, weiß erster Classe, siehe No. 19). 2) Der regenbogenfarbige Fleck (welchen alle farbigen Ringe der ersten und zweiten Rangordnung bis zur Franse bilden, siehe N. 22). 3) Der farblose Schleier (zwischen der Franse des regenbogenfarbigen Flecks, wenn er da ist, und dem Rand, siehe No. 21).

Betrachten wir nun die Eigenthümlichkeiten eines jeden dieser Stadien des sich ausbreitenden Tropfens.

26. Wenn man nach dem Verschwinden des regenbogenfarbigen Flecks einen Oeltropfen auf den farblosen Schleier gießt, so breitet er sich aus, indem er uns alle schon beschriebenen Erscheinungen der Normalausbreitung zeigt; jedoch geht das Phänomen langsam vor sich (dies

geschieht so lange, als in dem Behälter genügende freie Oberfläche ist, um die fortschreitende Ausbreitung des ersten Tropfens zu erlauben).

27. Wenn man einen Oeltropfen auf die Oberfläche eines andern gießt, der sich im Stadium des erweiterten Tropfens befindet, so bleibt ersterer in Linsenform und breitet sich nicht aus.

28. Aber nach und nach färbt sich der erweiterte Tropfen mit Ringen am Rand, und wenn diese Ringe mit ihrer Centralbewegung den darauf gegossenen linsenförmigen Tropfen berühren, breitet sich dieser aus und verwandelt sich seinerseits in einen erweiterten Tropfen.

29. Aber die farbigen Ringe werden kleiner und, im Mittelpunkt angekommen, verschwinden sie ganz, und wenn der besagte Tropfen, der sich soeben erweitert hat, außerhalb der Franse des ersten Tropfens, d. h. auf den farblosen Schleier zu stehen kommt, beginnt er an seinem Rande die farbigen Ringe zu zeigen; es bildet sich der regenbogenfarbige Fleck und es zeigen sich alle Erscheinungen der Normalausbreitung.

30. Gießt man einen Oeltropfen unmittelbar auf den regenbogenfarbigen Fleck einer früheren Ausbreitung, so geht er gleich in einen erweiterten Tropfen über, und erhält sich als solcher, so lange er in dem regenbogenfarbigen Fleck bleibt; kaum aber vergeht dieser, so zeigt der erweiterte Tropfen auch sogleich die farbigen Ringe, breitet sich aus und verschwindet endlich, wie wir dieß schon oft gesehen haben.

31. Um das Gesagte kurz zu wiederholen, müssen wir darauf bestehen, daß das Oel verschiedene Werthe der Oberflächenspannung annimmt, je nachdem es sich im Zustande des linsenförmigen Tropfens, des erweiterten Tropfens, des regenbogenfarbigen Flecks oder des farblosen Schleiers befindet, denn:

Auf dem erweiterten Tropfen bleibt das Oel in Linsenform und breitet sich nicht aus.

Auf dem regenbogenfarbigen Fleck nimmt das Oel die Form des erweiterten Tropfens an;

Auf dem farblosen Schleier endlich (vorausgesetzt, dafs er nicht gesättigt sey, d. h. dafs er sich in anhaltender Ausbreitung befinde), breitet sich das Oel aus, indem es den Hergang aller Stadien sehr langsam durchmacht.

Man kann also folgendes Princip aufstellen:

*Wenn man Oeltropfen auf einen anderen sich in den verschiedenen Stadien der Ausbreitung befindlichen Oeltropfen giefst, so werden die neuen Tropfen in ihrer Entwicklung immer in dem ihnen unmittelbar vorangehenden Stadium des Tropfens, mit dem sie in Berührung sind, bleiben.*

Dieses Princip der Stadien zeigt uns offenbar, warum in der Normalausbreitung der regenbogenfarbige Fleck bei einigen Decimetern Durchmesser still steht, während der farblose Schleier fortfährt sich um diesen Fleck zu vergrößern.

32. Ich wiederhole, dafs man diese Resultate nur dann erhält, wenn die Ausbreitung auf einer sehr grofsen Wasseroberfläche stattfindet. Aber auch die Ergebnisse, welche man durch Wiederholung derselben Versuche auf einer beschränkten Oberfläche eines kleinen Behälters erhält, sind durchaus nicht zu verachten. Wenn man in diesem Falle auf das Wasser einen so kleinen Tropfen giefst, dafs die No. 2 erwähnte Concentration nicht stattfinden kann, oder besser gesagt, wenn die Oberfläche des Wassers nicht durch die Oelschicht gesättigt ist, und wenn man dann auf dieselbe Oberfläche einen zweiten ziemlich grofsen Oeltropfen schüttet, so nimmt dieser im Anfang die Linsenform an, aber bald dehnt er sich aus und wird ein »erweiterter Tropfen.« Das aller Merkwürdigste aber ist: dafs dieser Tropfen, anstatt in der Rangordnung der Normalausbreitung vorwärts zu gehen, sich in Tröpfchen concentrirt, indem er folgenden Procefs durchmacht:

Wenn der Rand des erweiterten Tropfens mit einem Vergrößerungsglase betrachtet wird, so bemerkt man, dafs er sich in seinem ganzen Umkreise erhebt, und es bildet sich die »vorstehende Kante« des Tropfens. Je gröfser die

vorstehende Kante wird, desto dünner wird der erweiterte Tropfen, und man bemerkt schon an mehren Stellen, dafs diese dünngeordnete Schicht anfängt von einer grofsen Anzahl runder Löcher durchbrochen zu werden. Allmählig werden diese Löcher gröfser und ihre Kanten erheben sich, wie die äufsere vorstehende Kante. Indem die Löcher gröfser werden, berühren sie sich, und nun verwandelt sich der erweiterte Tropfen in ein Netz. Auch die Fäden dieses Netzes werden dünner, zerreißen und das Oel concentrirt sich in ganz kleine Tröpfchen dort, wo der freie Raum zwischen den Fäden des Netzes war. Diese Tröpfchen bleiben nun eine unbestimmte Zeit lang unverändert auf der Oberfläche.

Hierauf ist es sehr schwer, dafs mit einem dritten Tropfen das Phänomen wiederholt werden könne, da die Oberfläche des Wassers durch die Oelschicht gesättigt ist, und der Tropfen behält daher gewöhnlich die Linsenform. Es scheint, als ob im genannten Falle der erweiterte Tropfen die mit einem Oelschleier bedeckte Oberfläche des Wassers nicht benetze, und dieses möchte uns sowohl die Gestalt der vorspringenden Kante, als auch die Leichtigkeit mit der der erweiterte Tropfen sich wieder in Tröpfchen concentrirt, erklärlich machen.

33. Zum Schlusse will ich des innigen gegenseitigen Zusammenhangs erwähnen, durch den die Theorie der Oberflächenausbreitung der Flüssigkeiten, die Erscheinungen der Capillarität und die der Ausbreitung der Tropfen verbunden sind.

Was wir über die Thätigkeit der mit einer Flüssigkeit in Berührung gebrachten Tropfen gesagt haben, kann auch von den festen Körpern wiederholt werden. Wenn ein fester Körper mit einer Flüssigkeit in Berührung kommt, so verändert er deren Oberflächenspannung, denn, da er seine Gestalt nicht verändern kann, wird die Oberfläche der Flüssigkeit, um den festen Körper herum, modificirt. So sehen wir also den Meniskus der Flüssigkeiten durch

die Berührung mit festen Körpern entstehen, und erhalten die Capillarphänomene. Der Meniskus wird allemal concav seyn, wenn die Adhäsion des festen Körpers zu der Flüssigkeit gröfser ist, als deren Oberflächenspannung, im entgegengesetzten Falle wird der Meniskus concav seyn.

Die Erscheinungen der Tropfenausbreitung und der Capillarität werden also beide durch die Veränderung der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten auf der gemeinschaftlichen Oberfläche hervorgerufen, und zwar entweder durch eine andere Flüssigkeit oder durch einen festen Körper. Der Unterschied besteht darin, dafs, wenn es eine Flüssigkeit ist, die die Spannung modificirt, wir eine dynamische Wirkung, die »Ausbreitung« haben; ist es dagegen ein fester Körper, so bietet uns die Spannung eine statische Wirkung, die »Capillarphänomene«.

---

## II. *Thermochemische Untersuchungen;* *von Julius Thomsen.*

---

### X. Ueber die bei der Neutralisation von Basen sich entwickelnde Wärmemenge.

Die vorliegende Untersuchung schliesst sich ganz derjenigen an, welche ich in acht Abschnitten in diesen Annalen Bd. 138 S. 65, 201 und 497, Bd. 139 S. 193, Bd. 140 S. 88 und 497 mitgetheilt habe und dessen Hauptzweck die Neutralisationsverhältnisse der Säuren war. Ebenso wie ich in den genannten Abschnitten das Verhalten einiger dreissig Säuren gegen Natron dargelegt habe, werde ich hier eine ähnliche Untersuchung über das Verhalten einer fast ebenso grossen Anzahl Basen anorganischer und organischer Natur bei der Neutralisation mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure als Typus der Säuren mittheilen; gleichzeitig

werde ich auch für eine geringere Anzahl Basen ihr Neutralisationsverhalten gegen *andere Säuren* besprechen, und ferner auch die *einfache oder doppelte Zersetzung* der Salze in einigen Hauptzügen behandeln.

Die Methode der Untersuchung und der verwendete Apparat sind ganz dieselben, die ich für die früheren Untersuchungen benutzt und in diesen Annalen Bd. 138 S. 68 beschrieben habe, und die Bezeichnungen in den Detailangaben sind ebenfalls die nämlichen wie vorher; nur habe ich, ebenso wie im Abschnitt IX, hier die Aequivalentformeln durch die Molecularformeln ersetzt.

Ueber den *Grad der Genauigkeit* meiner Versuche bin ich ganz sicher. Alle fünfziffrigen Zahlen sind wenigstens bis auf ein Procent genau; bei den vierziffrigen Zahlen erstreckt sich die Ungenauigkeit nicht über die beiden letzten Ziffern hinaus. In vielen Fällen ist aber die Genauigkeit bedeutend gröfser, wie die Uebereinstimmung zwischen nach ganz verschiedener Methode bestimmten Zahlen zeigt. Die Concentration meine Lösungen ist in der Regel so, dafs für das Molecül der Salze, die ein zweiatomiges Metall enthalten, die Wassermenge 800 Molecüle oder 14400 Gramm beträgt. Ein Fehler von 0,01 Grad in der Ablesung der Temperatur der Mischung macht demnach 144°, und über diese Gröfse hinaus werden die Abweichungen wohl niemals kommen. Nur in speciellen Fällen kann eine fünfziffrige Zahl eine geringere Genauigkeit haben, z. B. bei den Bestimmungen der Neutralisationswärme des Strontian- und Kalkwassers, welche Lösungen nicht die gewöhnliche Concentration erreichen können.

Obgleich meine Zahlen in sehr vielen Fällen stark von denen anderer Forscher abweichen, so bin ich doch ganz davon überzeugt, dafs alle Beobachtungen Anderer, die die obengenannten Gränzen überschreiten, als ungenau anzusehen sind. Es gilt dies nicht allein von den älteren Bestimmungen von Favre und Silbermann, sondern auch von den neuesten von Th. Andrews (*Phil. mag.* Januar 1871<sup>1)</sup>). Es

1) Auszugsweise S. 101 dieses Bandes.

würde mich hier zu weit von meinem Zweck entfernen, weitläufig auf die Ursachen dieser Uebereinstimmungen einzugehen; ich muß aber doch hervorheben, daß Andrews den Wasserwerth seiner Flüssigkeiten zu hoch schätzt, und daß Er nicht die Temperatur der getrennten Flüssigkeiten einzeln bestimmt, sondern annimmt, daß sie vor dem Mischen gleiche Temperatur erreicht haben. Wer kann aber dafür bürgen, daß zwei Flüssigkeiten, die getrennt in zwei Gefäßen sich befinden, das eine in der Flüssigkeit des andern schwimmend, nicht um einige Hundertel eines Grades in der Temperatur differiren, selbst wenn sie längere Zeit als einige Minuten in Berührung mit einander gewesen sind?

Nach der Natur der Basen werde ich die Untersuchung in 5 Haupttheilen darlegen, von welchen der erste die in Wasser löslichen Basen des *Lithium*, *Natrium*, *Kalium*, *Thallium*, *Baryum*, *Strontium* und *Calcium* und das *Ammoniak* umfaßt; der zweite die Basen der Magnesiareihe, d. h. *Magnesia*, *Manganoxydul*, *Nickel-* und *Kobaltoxyd*, *Eisenoxydul*, *Kadmium-*, *Zink-* und *Kupferoxyd*; der dritte die Oxyde des *Beryllium*, *Aluminium*, *Chrom* und das *Sesquioxyd des Eisens*; der vierte die Oxyde des *Blei*, *Quecksilber*, *Silber* und *Gold*, und der fünfte einige organische Basen, *Aethylamin*, *Tetramethylammoniumhydrat* und *Triäthylstibinoxyd*. Schließlich habe ich sämmtliche Resultate tabellarisch zusammengestellt.

A. Lithion, Natron, Kali, Thalliumoxyd, Baryt, Strontian, Kalk und Ammoniak.

1. Da die Basen dieser Gruppe alle in Wasser löslich sind, läßt sich die Neutralisationswärme direct bestimmen durch Mischen wässriger Lösungen der Basen und der Säuren. Die Concentration der verwendeten Lösungen war für Lithion, Natron, Kali, Baryt und Ammoniak eine solche, daß 7200 Grm. oder 400 Moleculle Wasser zwei Atome Lithium, Natrium, Kalium, zwei Moleculle Ammoniak und ein Atom Baryum ( $H = 1$  Gramm) enthielten, und ebenfalls kommen auf ein Molecul der zweibasischen Säuren oder zwei Mole-

cüle  
in alle  
Aequi  
Kalks  
stärke  
falls  
weil  
Ferne  
chen  
tiums  
gen  
erst  
säure

No.

354

355

356

357

358

359

360

361

362

cüle der einbasischen Säuren 400 Molecüle Wasser, so dafs in allen diesen Fällen eine gleich grofse Wassermenge gleiche Aequivalente enthielt. Nur die Lösungen des Strontians und Kalks mufsten wegen der Schwerlöslichkeit der Hydrate als stärker verdünnte Lösungen angewendet werden, und ebenfalls ist die Lösung des Thalliumoxyds stärker verdünnt, weil mir nicht das entsprechende Quantum zu Gebote stand. Ferner ist zu bemerken, dafs in den Neutralisationsversuchen mit Schwefelsäure sich das Baryumsulphat und Strontiumsulphat als unlösliche Verbindungen ausscheiden, wogegen die übrigen Sulphate in Lösung bleiben. Ich gebe nun erst das Detail der *Neutralisationsversuche mit Schwefelsäure*.

(R Aq, SO<sup>3</sup> Aq).

| No. | R                 | T    | t <sub>a</sub>               | t <sub>b</sub>               | t <sub>c</sub>               | r                           | s                | $\frac{r}{s}$      |
|-----|-------------------|------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------|--------------------|
| 354 | Li <sup>2</sup> O | 18,2 | { 17,950<br>17,910           | { 17,745<br>17,840           | { 19,985<br>20,010           | { 1957 <sup>c</sup><br>1954 | } $\frac{1}{16}$ | 31288 <sup>c</sup> |
| 355 | K <sup>2</sup> O  | 18,8 | { 18,045<br>18,025           | { 17,645<br>18,838           | { 19,981<br>20,572           | { 1956<br>1955              |                  |                    |
| 356 | Tl <sup>3</sup> O | 18,3 | { 17,790<br>17,910           | { 18,305<br>18,300           | { 19,175<br>19,230           | { 1038<br>1035              | } $\frac{1}{30}$ | 31095              |
| 357 | Ba O              | 17,5 | { 17,000<br>17,117           | { 17,135<br>17,170           | { 19,590<br>19,655           | { 2309<br>2298              |                  |                    |
| 358 | Ba O              | 18,5 | { 18,030<br>17,940           | { 18,252<br>18,300           | { 20,672<br>20,640           | { 2314<br>2303              | } $\frac{1}{18}$ | 36896              |
| 359 | Sr O              | 18,0 | { 17,680<br>17,625           | { 17,812<br>17,640           | { 18,355<br>18,240           | { 565<br>565                |                  |                    |
| 360 | Ca O              | 18,2 | { 18,080<br>17,975<br>18,047 | { 18,450<br>18,348<br>18,290 | { 18,610<br>18,500<br>18,512 | { 324<br>319<br>324         | } 0,01035        | 31140              |
| 361 | Am <sup>2</sup> O | 17,4 | { 17,552<br>17,540           | { 17,108<br>17,095           | { 19,250<br>19,235           | { 1759<br>1757              |                  |                    |
| 362 | Am <sup>2</sup> O | 17,5 | { 16,790<br>16,845           | { 17,240<br>17,175           | { 18,940<br>18,935           | { 1761<br>1761              | } $\frac{1}{18}$ | 28152              |

Die Berechnung der Versuche geschieht wie gewöhnlich nach der von mir in diesen Annalen Bd. 139 S. 73 gegebenen Formel; es ist die Wassermenge  $a = b = 450$  Gramm, ferner  $p = 9,7$  Gramm und  $q = 12^\circ$ .

An diese Bestimmungen schließt sich nun die durch den Versuch No. 1 (Bd. 139 S. 73) für das Natron bestimmte Neutralisationswärme an, nämlich  $31378^\circ$ . Das unmittelbare Resultat dieser Bestimmungen ist nun, daß die bei der Neutralisation eines Moleküls Schwefelsäure entwickelte Wärmemenge <sup>1)</sup>

|              |        |
|--------------|--------|
| für Lithium  | 31288° |
| Natron       | 31378  |
| Kali         | 31288  |
| Thalliumoxyd | 31095  |
| Baryt        | 36896  |
| Strontian    | 30710  |
| Kalk         | 31140  |
| Ammoniak     | 28152  |

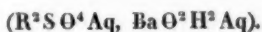
beträgt. Ueber Natron, Kali und Ammoniak giebt es ältere Versuche; die übrigen Basen sind aber hier zum ersten Mal untersucht.

Ein Blick auf die vorliegenden Gröfsen zeigt sogleich, daß mit Ausnahme von Ammoniak und Baryt diese Basen fast gleich große Wärmemenge bei der Neutralisation der Schwefelsäure geben. Die Abweichung beim Ammoniak ist leicht erklärlich, denn dieser Körper ist ganz anderer Natur als die übrigen Basen, und für den Baryt erklärt sich die Differenz durch die Bildung des Niederschlages, indem die latente Wärme des Sulphats sich der Neutralisationswärme hinzuaddirt. Wie ist es aber beim Strontian? Hier bildet sich auch ein Niederschlag, und doch ist die Neutralisationswärme etwas geringer als bei den anderen Basen. Ich

1) In dem kurzen Berichte meiner Versuche über die Neutralisation der Alkalien und alkalischen Erden, welche ich im Berichte der deutschen chem. Gesellschaft gegeben habe, sind durch Verwechslung einiger Zahlen einige Ungenauigkeiten eingegangen, die aber das Resultat nicht beeinträchtigen.

werde unten zeigen, dafs die latente Wärme des Strontium-sulphats negativ ist, d. h. das Sulphat absorhirt Wärme, wenn es sich aus der Lösung niederschlägt. Wird diefs berücksichtigt, so wird, wie ich unten zeigen werde, die *Neutralisationswärme ohne Niederschlag auch für Strontian und Baryt derjenigen der andern Oxyde sehr nahe gleich.*

2. Um die eben mitgetheilten Zahlen zu controliren, habe ich eine zweite Reihe von Versuchen angestellt, in der ich die Wärmeentwicklung bestimmte, welche bei der *Zersetzung der schwefelsauren Salze durch Baryt* entsteht, und die gleich der Differenz zwischen der Neutralisationswärme des Baryts und der fraglichen Basis seyn würde, wenn die Zahlen richtig bestimmt worden sind. Ich habe mich hier auf die vier Basen des Natriums, Kaliums, Thalliums und Ammoniaks beschränkt. Das Detail der Versuche ist folgendes:



| No. | R  | T    | $t_a$  | $t_b$  | $t_c$  | r                | s              | $\frac{r}{s}$     |
|-----|----|------|--------|--------|--------|------------------|----------------|-------------------|
| 363 | Na | 19,0 | 18,800 | 18,670 | 19,095 | 340 <sup>c</sup> | $\frac{1}{16}$ | 5492 <sup>c</sup> |
|     |    |      | 18,785 | 18,612 | 19,060 | 342              |                |                   |
|     |    |      | 18,405 | 18,875 | 19,012 | 348              |                |                   |
| 364 | K  | 18,6 | 18,645 | 18,220 | 18,800 | 348              | $\frac{1}{16}$ | 5632              |
|     |    |      | 18,295 | 18,545 | 18,800 | 356              |                |                   |
| 365 | Tl | 18,2 | 17,980 | 18,000 | 18,370 | 358              | $\frac{1}{16}$ | 5728              |
| 366 | Am | 18,0 | 17,340 | 17,555 | 18,040 | 551              | $\frac{1}{16}$ | 8792              |
|     |    |      | 17,345 | 17,495 | 18,010 | 548              |                |                   |

Es ist hier wie gewöhnlich  $a = b = 450$  Gr.,  $p = 9,7$  Gr. und  $q = 12^c$ .

Die Differenz der Neutralisationswärme des Baryts und der genannten Basen, aus den Versuchen No. 354 bis 362 abgeleitet, sind direct mit den Resultaten der Versuche No. 363 bis 66 zu vergleichen, und es zeigt sich dann folgende Uebereinstimmung:

| <i>R</i> |                 | $(\text{Ba O}^2 \text{H}^2 \text{Aq}, \text{SO}^3 \text{Aq}) - (\text{R}^2 \text{O}^2 \text{H}^2 \text{Aq}, \text{SO}^3 \text{Aq})$ |                    |           |
|----------|-----------------|---|--------------------|-----------|
|          |                 | Neutrali-<br>sation   | Decom-<br>position | Differenz |
| Na       | 36896 — 31378 = | 5518  | 5492               | + 26      |
| K        | 36896 — 31288 = | 5608  | 5632               | — 24      |
| Tl       | 36896 — 31095 = | 5801  | 5728               | + 73      |
| Am       | 36896 — 28152 = | 8744  | 8792               | — 48      |

Dafs die Uebereinstimmung dieser nach zwei verschiedenen Methoden gemachten Bestimmungen der Differenz der Neutralisationswärme sehr befriedigend ist, geht deutlich hervor; denn die Zahlen weichen nur in den beiden letzten Ziffern von einander ab, während sie selbst die Differenzen der fünfziffrigen Zahlen sind, so dafs die Abweichungen etwa nur 2 pro Mille dieser Zahlen betragen.

Aus dem Versuche No. 365 resultirt die Neutralisationswärme des schwefelsauren Thalliumoxyds als 31268°, während No. 356 den Werth 31095° gegeben hat; das Mittel wird also 31131°.

3. Die Neutralisation dieser Basen mittelst Chlorwasserstoffsäure habe ich in ähnlicher Art untersucht, und das Detail der Versuche ist folgendes:

(RAq, 2HClAq)

| No. | <i>R</i>               | <i>T</i> | <i>t<sub>a</sub></i>                                     | <i>t<sub>b</sub></i>                                     | <i>t<sub>c</sub></i>                                     | <i>r</i>   | <i>s</i>       | $\frac{r}{s}$ |
|-----|------------------------|----------|--|--|--|--|----------------|---------------|
| 367 | $\text{Li}^2 \text{O}$ | 18,4     | $\begin{smallmatrix} 17,810 \\ 17,728 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} 17,685 \\ 17,750 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} 19,635 \\ 19,630 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} 1730^c \\ 1732 \end{smallmatrix}$ | $\frac{1}{16}$ | 27696°        |
| 368 | $\text{Na}^2 \text{O}$ | 17,8     | $\begin{smallmatrix} 17,908 \\ 18,000 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} 17,802 \\ 17,800 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} 19,730 \\ 19,775 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} 1718 \\ 1718 \end{smallmatrix}$   | $\frac{1}{16}$ | 27488         |
| 369 | $\text{K}^2 \text{O}$  | 18,6     | $\begin{smallmatrix} 17,945 \\ 17,890 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} 18,195 \\ 18,190 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} 19,950 \\ 19,915 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} 1721 \\ 1717 \end{smallmatrix}$   | $\frac{1}{16}$ | 27504         |
| 370 | $\text{Tl}^2 \text{O}$ | 18,3     | $\begin{smallmatrix} 17,790 \end{smallmatrix}$           | $\begin{smallmatrix} 18,235 \end{smallmatrix}$           | $\begin{smallmatrix} 19,625 \end{smallmatrix}$           | $\begin{smallmatrix} 1478 \end{smallmatrix}$           | $\frac{1}{36}$ | 44340         |
| 371 | $\text{Ba O}$          | 18,6     | $\begin{smallmatrix} 17,800 \\ 17,725 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} 18,150 \\ 18,045 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} 19,875 \\ 19,780 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} 1739 \\ 1734 \end{smallmatrix}$   | $\frac{1}{16}$ | 27784         |
| 372 | $\text{Sr O}$          | 18,2     | $\begin{smallmatrix} 17,915 \\ 17,910 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} 17,902 \\ 17,850 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} 18,455 \\ 18,425 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} 509 \\ 508 \end{smallmatrix}$     | 0,0184         | 27630         |

| No. | R                 | T    | $t_a$            | $t_b$            | $t_c$            | r                       | s              | $\frac{r}{s}$      |
|-----|-------------------|------|------------------|------------------|------------------|-------------------------|----------------|--------------------|
| 373 | Ca <sup>2</sup> O | 18,2 | 18,005<br>17,920 | 18,045<br>18,000 | 18,340<br>18,272 | 298 <sup>e</sup><br>296 | 0,01035        | 27900 <sup>e</sup> |
| 374 | Am <sup>2</sup> O | 17,5 | 17,730<br>17,605 | 17,015<br>16,975 | 19,040<br>18,960 | 1533<br>1535            | $\frac{1}{18}$ | 24544              |

Die Wassermenge und die Constanten sind in diesen Versuchen dieselben wie in den vorhergehenden.

Da die Chlorwasserstoffsäure eine einbasische Säure ist, habe ich die Neutralisationswärme für zwei Molecüle dieser Säure angegeben, weil dann die erhaltenen Resultate unter sich wie auch mit dem für 1 Molecül Schwefelsäure gefundenen Werthe direct vergleichbar werden.

Für je zwei Molecüle Chlorwasserstoffsäure beträgt demnach die Neutralisationswärme

|              |                    |
|--------------|--------------------|
| beim Lithium | 27696 <sup>e</sup> |
| Natrium      | 27488              |
| Kali         | 27504              |
| Thalliumoxyd | 44340              |
| Baryt        | 27784              |
| Strontian    | 27630              |
| Kalk         | 27900              |
| Ammoniak     | 24544.             |

Von diesen Gröfsen habe ich schon einmal früher diejenige des Natrons im Versuch No. 14 (Bd. 138 S. 77) als 27480<sup>e</sup> bestimmt, oder ganz übereinstimmend mit Versuch No. 368.

Diese Zahlen bieten einen ganz ähnlichen Anblick wie die für die Schwefelsäure dar, indem eine Zahl bedeutend geringer, eine zweite bedeutend gröfser ist als die übrigen, diese aber unter sich fast alle gleich sind. Ebenso wie oben hat auch hier das Ammoniak eine bedeutend geringere Neutralisationswärme als die übrigen Basen; während aber bei der Schwefelsäure der Baryt die grofse Wärmeentwicklung zeigte, ist es bei der Chlorwasserstoffsäure das Thal-

liumoxyd, dessen Neutralisationswärme sich durch ihre Höhe bemerkbar macht. Die Ursache ist theils, dafs das *Thalliumchlorid* sich als ein sehr schwerlösliches Pulver ausscheidet, theils dafs der chemische Procefs einen anderen Charakter annimmt; denn die starke Differenz von 16 bis 17000 Wärmeinheiten läfst sich schwerlich als eine ausschliessliche Aeuferung der latenten Wärme des Thalliumhydrats betrachten, umsomehr da diese Gröfse nicht die ganze latente Wärme des Thalliumchlorids enthält, weil etwa  $\frac{1}{10}$  dieses Körpers in dem Wasser gelöst bleibt. Wenn ich das Verhalten des Silberoxyds unten besprechen werde, komme ich auf dieses Phänomen wieder zurück, denn da zeigt sich ein ganz analoges Verhalten.

4. Um die oben angeführte Wärmeentwicklung bei der Neutralisation dieser Basen mit Chlorwasserstoffsäure zu controliren, habe ich die *Zersetzung des Chlorbaryums mittelst Schwefelsäure und schwefelsaurer Salze dieser Basen* calorimetrisch bestimmt, und es geben dann diese Versuche die Differenzen zwischen der Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze und der Chlormetalle der nämlichen Basen. Das Detail dieser Versuche ist folgendes:

(BaCl<sup>2</sup> Aq, R<sup>2</sup>S O<sup>4</sup> Aq)

| No. | R  | T    | t <sub>a</sub>   | t <sub>b</sub>   | t <sub>c</sub>   | r                       | s              | $\frac{r}{s}$     |
|-----|----|------|------------------|------------------|------------------|-------------------------|----------------|-------------------|
| 375 | H  | 18,8 | 19,075<br>18,208 | 18,825<br>18,550 | 19,562<br>19,000 | 569 <sup>c</sup><br>575 | $\frac{1}{16}$ | 9152 <sup>c</sup> |
| 376 | Na | 18,5 | 17,910<br>17,825 | 18,760<br>18,450 | 18,683<br>18,490 | 325<br>330              | $\frac{1}{16}$ | 5240              |
| 377 | K  | 18,2 | 18,085<br>17,500 | 17,710<br>18,382 | 18,240<br>18,300 | 326<br>334              | $\frac{1}{16}$ | 5280              |
| 378 | Am | 19,2 | 18,970<br>19,000 | 18,838<br>18,635 | 19,263<br>19,172 | 339<br>337              | $\frac{1}{16}$ | 5408              |

Die Wassermengen und die Constanten sind dieselben wie vorher.

Die erste dieser Zahlen stellt nun die Differenz zwischen der Wärmeentwicklung des Baryts durch Neutralisation mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure dar. Diese beiden Gröfsen sind nun nach

|                |                                   |
|----------------|-----------------------------------|
| No. 359 bis 60 | 36896° für Schwefelsäure          |
| No. 371        | 27784° für Chlorwasserstoffsäure  |
| Differenz      | 9112° für Neutralisationsversuche |
| „              | 9152° für Decompositionsversuche; |

die Zahlen sind demnach richtig bestimmt.

Die letzten drei Gröfsen No. 376 bis 78 sind aber Differenzen zweier Differenzen, nämlich Differenzen zwischen der oben besprochenen Differenz und der Differenz zwischen der Neutralisationswärme der fraglichen Basis, auf Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure bezogen, denn es ist

$$(\text{Ba Cl Aq}, \text{R}^2\text{S O}^4\text{ Aq}) = (\text{Ba Aq}, \ddot{\text{S}}\text{ Aq}) - (\text{Ba Aq}, 2\text{H Cl Aq}) \\ - [(\text{R}^2\text{Aq}, \ddot{\text{S}}\text{ Aq}) - (\text{R}^2\text{Aq}, 2\text{H Cl Aq})].$$

Subtrahiren wir die genannten drei Zahlen von 9112°, welche die Differenz zwischen der Neutralisationswärme des Baryts mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure ist, so erhalten wir als Differenz zwischen der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure mit Natron, Kali und Ammoniak 3872, 3832 und 3704°. Diese Zahlen können nun mit den Differenzen der nach oben mitgetheilten direct bestimmten Neutralisationswärme verglichen werden; es werden nämlich diese Differenzen dann

$$31378 - 27488 = 3890$$

$$31288 - 27504 = 3784$$

$$28152 - 24544 = 3608.$$

Ich habe aber schon vor einigen Jahren diese Differenz nach einer dritten, von den oben genannten ganz abweichenden Methode bestimmt, vergl. diese Annalen Bd. 138 S. 504, es war die Methode der partiellen Zersetzungen. Ich habe dort durch den Versuch constatirt, dafs, wenn Schwefelsäure mit einem Chlormetall (beide in wäfsriger Lösung) vermischt wird, eine Wärmeentwicklung entsteht; dafs ferner beim Mischen der Chlorwasserstoffsäure mit dem schwe-

felsauren Salz eine Wärmeabsorption stattfindet, und ich habe, Bd. 138 S. 86, den Beweis dafür geführt, daß die Differenz dieser beiden Wärmetönungen eben die Differenz der Neutralisationswärme der beiden Säuren und ganz unabhängig von der Größe der eintretenden partiellen Zersetzung ist.

Vergleichen wir nun die dort gefundenen Zahlen, die natürlich mit 2 multiplicirt werden müssen, weil sie dort für das Aequivalent gelten, mit den oben mitgetheilten, so resultirt als Differenz der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure

| Methode                      | Natron            | Kali              | Natron            |
|------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| aus der Neutralisationswärme | 3890 <sup>c</sup> | 3784 <sup>c</sup> | 3608 <sup>c</sup> |
| » » doppelten Zersetzung     | 3872              | 3832              | 3704              |
| » » partiellen Zersetzung    | 3852              | 3804              | 3608              |
| Mittel                       | 3871              | 3807              | 3673.             |

Die größte Abweichung beträgt nicht einmal  $\frac{1}{3}$  Proc. der Neutralisationswärme dieser Basen, und die Zahlen müssen demnach als völlig genau betrachtet werden. Diese Differenzen, aus den neuen Versuchen von Andrews (*Phil. mag.* Januar 1871) und aus den bekannten Versuchen von Favre und Silbermann (*Ann. de chim. et de phys.* (3) V. 37) abgeleitet, werden aber nach

|                      | Natron            | Kali              | Ammoniak          |
|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Andrews              | 3672 <sup>c</sup> | 3522 <sup>c</sup> | 3492 <sup>c</sup> |
| Favre und Silbermann | 1364              | 854               | 2308.             |

*Daß die letzten Bestimmungen durchaus falsch, und daß die Bestimmungen Andrews auch ungenau sind, unterliegt wohl keinem Zweifel, da meine Bestimmungen, nach drei ganz verschiedenen Methoden angestellt, dieselben, aber von jenen abweichende Werthe gegeben haben.*

5. Die Neutralisation dieser Basen mit Salpetersäure habe ich in ähnlicher Weise untersucht; die Untersuchung aber auf die vier wichtigsten Basen beschränkt. Die Versuche sind die vier folgenden:

(RAq, 2N O<sup>3</sup>HAq).

| No. | R                 | T    | t <sub>a</sub>    | t <sub>b</sub>      | t <sub>c</sub>      | r                   | s                 | $\frac{r}{s}$                     |
|-----|-------------------|------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|-----------------------------------|
| 379 | Na <sup>2</sup> O | 18,3 | 18,3 <sup>0</sup> | 19,455 <sup>0</sup> | 18,145 <sup>0</sup> | 20,655 <sup>0</sup> | 1711 <sup>c</sup> | $\frac{1}{16}$ 27364 <sup>c</sup> |
|     |                   |      | 18,3              | 18,043              | 17,933              | 19,850              | 1715              |                                   |
|     |                   |      | 17,6              | 17,725              | 17,483              | 19,455              | 1705              |                                   |
| 380 | K <sup>2</sup> O  | 18,6 | 17,980            | 18,320              | 20,035              | 1724                | $\frac{1}{16}$    | 27544                             |
|     |                   |      | 17,985            | 18,080              | 19,910              | 1719                |                   |                                   |
| 381 | BaO               | 17,4 | 17,300            | 16,900              | 19,025              | 1764                | $\frac{1}{16}$    | 28264                             |
|     |                   |      | 17,320            | 16,830              | 19,005              | 1769                |                   |                                   |
| 382 | Am <sup>2</sup> O | 17,6 | 17,965            | 16,162              | 18,735              | 1541                | $\frac{1}{16}$    | 24644                             |
|     |                   |      | 17,688            | 16,205              | 18,615              | 1538                |                   |                                   |
|     |                   |      | 17,228            | 17,000              | 18,790              | 1537                |                   |                                   |
|     |                   |      | 17,218            | 17,024              | 18,805              | 1545                |                   |                                   |

In den Versuchen No. 379 ist  $a = 456$  Gr., in den übrigen 450 Gr.; sonst sind die Constanten die gewöhnlichen. Da ich die Vermuthung hegte, daß die Neutralisationswärme für das Natron bei meinen Versuchen (No. 10 bis 12) etwas zu niedrig ausgefallen seyn könnte, bestimmte ich sie wieder; die Versuche No. 379 gaben anstatt der älteren Zahl 27234<sup>c</sup> jetzt 27364<sup>c</sup> oder ein etwa  $\frac{1}{2}$  Proc. höheres Resultat, was wohl als eine ziemlich große Annäherung betrachtet werden muß.

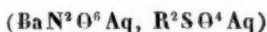
Zwei Molecüle Salpetersäure geben demnach bei der Neutralisation mit diesen Basen folgende Wärmemengen:

|          |                    |
|----------|--------------------|
| Natron   | 27364 <sup>c</sup> |
| Kali     | 27544              |
| Baryt    | 28264              |
| Ammoniak | 24644.             |

Die Wärmemenge ist annähernd dieselbe wie diejenige der Chlorwasserstoffsäure; für die drei Basen beträgt die Differenz kaum  $\frac{1}{2}$  Proc., für Baryt ist aber die Abweichung etwa  $1\frac{1}{2}$  Proc.

6. Auch diese Größen habe ich durch die Methode der doppelten Zersetzung zu controliren versucht, indem ich wie gewöhnlich  $\frac{1}{16}$  Molecül salpetersauren Baryt mit der entspre-

chenden Menge des Sulphats zersetzt; die Lösungen enthielten wie vorher 400 Moleculare Wasser pro Molecul der gelösten Salze. Die Versuche sind die folgenden:



| No. | R  | T    | $t_a$                            | $t_b$                            | $t_c$                            | $r$                     | $s$            | $\frac{r}{s}$     |
|-----|----|------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------|----------------|-------------------|
| 383 | Na | 18,5 | <sup>0</sup><br>18,490<br>18,438 | <sup>0</sup><br>18,155<br>18,185 | <sup>0</sup><br>18,625<br>18,622 | 289 <sup>c</sup><br>296 | $\frac{1}{16}$ | 4680 <sup>c</sup> |
| 384 | K  | 18,7 | 18,300<br>18,000                 | 18,585<br>18,338                 | 18,820<br>18,545                 | 354<br>352              | $\frac{1}{16}$ | 5648              |
| 385 | Am | 18,5 | 18,480<br>18,422                 | 18,655<br>18,590                 | 18,900<br>18,843                 | 314<br>317              | $\frac{1}{16}$ | 5048              |
| 386 | H  | 19,0 | 18,585<br>18,550                 | 18,600<br>18,545                 | 19,170<br>19,120                 | 537<br>533              | $\frac{1}{16}$ | 8560              |

Der letzte dieser Versuche, in welchem das Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt wurde, giebt die Differenz der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und der Salpetersäure, auf Baryt bezogen; nun ist diese Differenz nach den Neutralisationsversuchen

$$\text{No. 357 und 381} \quad 36896^{\circ} - 28264^{\circ} = 8632^{\circ}$$

$$\text{No. 386} \quad (\text{doppelte Zersetzung}) = 8560.$$

Die Differenz zwischen diesen beiden Zahlen beträgt nur 2 bis 3 pro Mille der Neutralisationswärme, und die Zahlen sind demnach mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmt worden.

Die Resultate der drei anderen Versuche drücken, wie ich es bei den entsprechenden Versuchen mit dem Chlorbarium näher besprochen habe, Differenzen zweier Differenzen aus. Subtrahiren wir diese Zahlen von der Differenz der Neutralisationswärme des schwefelsauren und salpetersauren Baryts, welche wie eben angegeben 8632° beträgt, so resultirt die Differenz der Neutralisationswärme der schwefelsauren und salpetersauren Salze den respectiven Basen. Verglichen mit den aus den Neutralisationsversuchen abgeleiteten Differenzen, erhalten wir dann folgende Zahlen:

| Methode             | Natron | Kali  | Ammoniak |
|---------------------|--------|-------|----------|
| Neutralisation      | 4014°  | 3744  | 3508     |
| Doppelte Zersetzung | 3952   | 2984  | 3584     |
| Differenz           | — 62   | — 760 | + 76.    |

Für das Natron und Ammoniak stimmen die beiden Bestimmungen demnach überein, denn die Differenzen betragen nur 2 bis 3 Proc. der Neutralisationswärme; beim Kali aber ist die Differenz zehn mal so groß, so daß hier keine Uebereinstimmung stattfindet. Ich wiederholte deshalb den Versuch No. 384, aber das Resultat war ganz das nämliche, obgleich ich die entsprechenden Flüssigkeiten aufs neue dargestellt hatte, so daß keine zufällige Verwechslung die Ursache der Abweichung seyn konnte. Ich versuchte demnach diese Differenz nach der *Methode der partiellen Zersetzung* zu bestimmen, indem ich einerseits salpetersaures Kali mit Schwefelsäure, anderseits schwefelsaures Kali mit Salpetersäure in wässriger Lösung zersetzte (siehe Annalen Bd. 138 S. 86). Diese Versuche sind folgende:

| No.   | $a=b$ | $T$  | $t_a$  | $t_b$  | $t_c$  | $r$   | $s$            | $\frac{r}{s}$ |
|---|-------|------|--------|--------|--------|-------|----------------|---------------|
| <b>(K<sup>2</sup>S O<sup>4</sup> Aq, 2 N O<sup>3</sup> H Aq)</b>  |       |      |        |        |        |       |                |               |
| 387   | 450   | 18,5 | 18,901 | 18,302 | 18,380 | —187° | $\frac{1}{18}$ | —2968°        |
|   |       |      | 18,828 | 18,080 | 18,235 | —184  |                |               |
| <b>(2 K N O<sup>3</sup> Aq, H<sup>2</sup> S O<sup>4</sup> Aq)</b> |       |      |        |        |        |       |                |               |
| 388   | 450   | 18,4 | 18,290 | 18,700 | 18,530 | + 42  | $\frac{1}{18}$ | + 709         |
|   |       |      | 18,218 | 18,600 | 18,448 | + 46  |                |               |
|   |       |      | 18,140 | 18,475 | 18,345 | + 45  |                |               |

Meiner früheren Entwicklung zufolge soll nun die Differenz dieser beiden Größen der Differenz der Neutralisationswärme des schwefelsauren und salpetersauren Kalis gleich seyn; nun ist

$$709 - (-2968) = 3677,$$

welche Zahl mit der nach der Methode der Neutralisation bestimmten Zahl 3744° gut übereinstimmt, denn die Differenz ist nur 67° oder etwa 2 pro Mille der Neutralisations-

wärme. Für das Natron ist der entsprechende Werth nach der Methode der partiellen Zersetzung 4080° (Ann. Bd. 138 S. 87); die Differenz der Neutralisationswärme der schwefelsauren und salpetersauren Salze ist demnach nach diesen drei Methoden:

| Methode              | Natron | Kali  | Ammoniak |
|----------------------|--------|-------|----------|
| Neutralisation       | 4014°  | 3744° | 3508°    |
| Doppelte Zersetzung  | 3952   | 2984  | 3584     |
| Partielle Zersetzung | 4080   | 3677  | —        |

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, daß die Neutralisationswärme des salpetersauren Kalis nach No. 380 richtig bestimmt ist, und daß die Zahl 2984° nicht die Differenz zwischen derjenigen des schwefelsauren und salpetersauren Salzes ausdrückt. Um die Ursache der Abweichung zu erklären, müssen wir erstens erinnern, daß diese Zahl dadurch zu klein wird, daß die Wärmeentwicklung bei der Reaction des schwefelsauren Kalis auf salpetersaures Baryt zu groß ausfällt. Außer der doppelten Zersetzung und der Bildung des Niederschlages von schwefelsaurem Baryt muß demnach noch eine wärmeerregende Wirkung stattfinden. Es liegt nahe anzunehmen, daß in diesem Falle sich etwas des gebildeten Kalisalzes mit dem Barytsalze niederschlägt, so daß die latente Wärme des Kalisalzes sich der normalen Wärmeentwicklung hinzuaddirt <sup>1)</sup>. Ein ganz ähnliches Verhalten ist schon früher beim Lithium beobachtet worden; so schreibt Diehl (Ann. der Chemie und Pharmac. Bd. 121), daß der beim Zersetzen des schwefelsauren Lithions erhaltene schwefelsaure Baryt so hartnäckig Lithion zurückhält, daß es nicht möglich ist, selbst durch Anwendung freier Salzsäure den Niederschlag von Lithion zu befreien, und daß die Atomzahl des Lithium, aus dem schwefelsauren Baryt berechnet, 6,57 wird, anstatt 7,03, wie

1) Ich habe mich davon später überzeugt, daß der Niederschlag wirklich eine bedeutende Menge Kali enthält, so daß er nach 8 tägigem Auswaschen noch immer die Kalireaction in der Flamme, selbst ohne Spectroskop zeigt.

es übereinstimmend von Diehl und Troost bestimmt worden ist.

7. Wie schon besprochen, hat Th. Andrews neulich einige Bestimmungen der Neutralisationswärme des Natrons, Kalis und Ammoniaks veröffentlicht (*Phil. mag.* V. 41 p. 38); daß diese mit den meinigen nicht übereinstimmen, ist nach dem Entwickelten schon einleuchtend; ich werde in den folgenden Tafeln die Differenzen zwischen seinen Bestimmungen, wie auch denjenigen von Favre und Silbermann und den meinigen angeben.

| Säure                        | Basis    | Thomsen            | Andrews             | Favre und Silbermann |
|------------------------------|----------|--------------------|---------------------|----------------------|
| 1 Mol. Schwefelsäure         | Natron   | 31378 <sup>e</sup> | + 1782 <sup>e</sup> | + 242 <sup>e</sup>   |
|                              | Kali     | 31288              | + 2114              | + 878                |
|                              | Ammoniak | 28152              | + 1268              | + 1228               |
| 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure | Natron   | 27488              | + 2000              | + 2768               |
|                              | Kali     | 27504              | + 2376              | + 3808               |
|                              | Ammoniak | 24544              | + 1384              | + 2528               |
| 2 Mol. Salpetersäure         | Natron   | 27364              | + 1596              | + 3202               |
|                              | Kali     | 27544              | + 2056              | + 3476               |
|                              | Ammoniak | 24644              | + 722               | + 2708               |

Ich überlasse es jetzt dem Leser selbst darüber zu urtheilen, welche der Zahlen das größte Zutrauen verdienen, ob die meinigen, angestellt nach einer exacten, sich selbst controlirenden Methode, die nicht nur die Zahlen selbst, sondern auch ihre Differenzen bestimmt, oder diejenigen des Hrn. Andrews, der nicht die Temperatur der zu vermischenden Flüssigkeiten genau kennt, sondern sich darauf verläßt, daß die Temperaturen der Flüssigkeiten der verschiedenen Gefäße genau dieselbe werde, wenn sich die Gefäße einige Minuten berührt haben. Uebrigens muß ich darauf aufmerksam machen, daß die neuen Versuche von Andrews und seine älteren, wesentlich nach derselben Methode wie diese, nur mit einer größeren Wassermenge angestellt, Differenzen zeigen die von  $-550^{\circ}$  bis  $+1150^{\circ}$  variiren, was schon

zeigt, daß die Methode nicht zur Erzielung constanter Versuche geeignet ist. Ferner ist es auffallend, daß die Differenzen zwischen seinen und meinen Versuchen für alle drei Summen am größten sind für das Kali, kleiner für das Natron, und bedeutend kleiner für das Ammoniak; die Ursache dieses Phänomens kann nicht in der Methode gesucht werden, sondern wahrscheinlich in der Zusammensetzung der Flüssigkeiten. Das die Versuche von Favre und Silbermann wegen der Unsicherheit des benutzten Apparates nicht auf Genauigkeit Anspruch machen können, habe ich schon früher gezeigt; eigenthümlich ist es für die Resultate dieser Forscher, daß sie stets absolut zu hoch ausfallen, d. h. mit zu großen Zahlen für die positiven Werthe und mit zu kleinen Zahlen für die negativen, was natürlich in der Methode seine Ursache haben muß.

8. In meinen früheren Mittheilungen habe ich die Neutralisationswärme einer sehr großen Anzahl (etwa 30) Natronsalze bestimmt; eine ähnliche Untersuchung für die übrigen Basen durchzuführen, würde mehr als ein Menschenalter an Zeit beanspruchen; ich habe deshalb die *Untersuchung für die anderen Säuren* mehr beispielsweise führen müssen. Von Natronsalzen gebe ich unten noch einige, deren Neutralisationswärme ich früher nicht bestimmt habe, nämlich die Salze der *Chlorsäure*, *Aetherschwefelsäure* und der *unterchlorigen Säure*; von den übrigen löslichen Basen habe ich nur den *Baryt* bezüglich der genannten Säuren und der *unterphosphorigen Säure*, der *Unterschwefelsäure* und der *Essigsäure* untersucht, wozu noch meine Untersuchung über die Neutralisation des Baryts und Ammoniaks mittelst *Schwefelwasserstoff* sich anschließt.

Die Neutralisationswärme der Barytsalze ist durch Zersetzung dieser Salze mittelst Schwefelsäure bestimmt; diejenige der Natronsalze, der Chlorsäure und Aetherschwefelsäure durch Zersetzung der Barytsalze mittelst schwefelsauren Natrons, und diejenigen des unterchlorigsauren Natrons durch directe Neutralisation. Das Detail dieser Versuche ist nun folgendes:

(BaQΔq, H<sup>2</sup>SQ<sup>4</sup>Aq).

| No. | Q   | T    | t <sub>a</sub>   | t <sub>b</sub>   | t <sub>c</sub>   | r                       | s              | $\frac{r}{s}$     |
|-----|---|------|------------------|------------------|------------------|-------------------------|----------------|-------------------|
| 389 | P <sup>2</sup> H <sup>4</sup> Q <sup>4</sup><br>Untersphosphorige Säure     | 18,0 | 18,985<br>17,670 | 17,840<br>17,645 | 18,930<br>18,310 | 589 <sup>c</sup><br>604 | $\frac{1}{16}$ | 5965 <sup>c</sup> |
| 390 | Cl <sup>6</sup> Q <sup>6</sup><br>Chlorsäure                                | 18,4 | 18,190           | 18,200           | 18,672           | 442                     | $\frac{1}{16}$ | 8840              |
| 391 | 2 (C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> · SQ <sup>6</sup> )<br>Aetherschwefelsäure | 17,8 | 18,012<br>17,885 | 17,520<br>17,563 | 18,100<br>18,090 | 388<br>390              | $\frac{1}{16}$ | 9336              |
| 392 | S <sup>2</sup> Q <sup>4</sup><br>Unterschwefelsäure                         | 18,2 | 17,920<br>17,870 | 18,200<br>18,142 | 18,675<br>18,625 | 569<br>573              | $\frac{1}{16}$ | 9136              |
| 393 | 2 (C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> Q <sup>3</sup> )<br>Essigsäure             | 18,6 | 18,690<br>18,585 | 18,370<br>18,190 | 19,200<br>19,060 | 623<br>626              | $\frac{1}{16}$ | 9992              |

In den Versuchen No. 380 bis 390 ist  $a = 360$ ,  $b = 540$ ; in No. 391 ist  $a = 300$ ,  $b = 600$ ; in No. 302 bis 393 ist  $a = b = 450$  Grm.; die übrigen Constanten sind die gewöhnlichen.

Werden die in diesen Versuchen erhaltenen Werthe von der Neutralisationswärme des schwefelsauren Baryts 36896° abgezogen, so resultirt die *Neutralisationswärme der Barytsalze* dieser Summe, als folgende Werthe:

| Q                      | (Ba Aq, Q Aq) |
|------------------------|---------------|
| Unterphosphorige Säure | 30931°        |
| Chlorsäure             | 28056         |
| Unterschwefelsäure     | 27760         |
| Aetherschwefelsäure    | 27560         |
| Essigsäure             | 26904         |

Die *Neutralisationswärme der Chlorsäure und des aetherschwefelsauren Natrons* ist durch Doppelzersetzung der Barytsalze mit schwefelsaurem Natron bestimmt, wie folgt:



| No. | Q  | T    | t <sub>a</sub>   | t <sub>b</sub>   | t <sub>c</sub>   | r          | s                        | $\frac{r}{s}$ |
|-----|--|------|------------------|------------------|------------------|------------|--------------------------|---------------|
| 394 | Cl <sup>2</sup> Q <sup>6</sup><br>Chlorsäure                               | 18,9 | 19,080           | 18,712           | 19,125           | 249°       | $\frac{1}{3}\frac{1}{2}$ | 4980°         |
| 395 | 2 (C <sup>3</sup> H <sup>1</sup> .8Q <sup>1</sup> )<br>Aetherschwefelsäure | 17,9 | 18,438<br>17,660 | 17,612<br>17,675 | 18,100<br>17,885 | 204<br>203 | $\frac{1}{3}\frac{1}{2}$ | 4884          |

Für No. 394 ist  $a = 360$  und  $b = 540$ ; für No. 395 ist  $a = 300$  und  $b = 600$ ; die übrigen Constanten sind die gewöhnlichen.

W  
Neut  
schwe  
gezoge  
tionsw  
Säuren  
von d  
resulti

Di  
sind d

| No. |
|-----|
| 396 |
| 397 |
| 398 |

Es  
die fül  
tat ist  
sche  
sation

ist oc  
nur d  
und c  
wärme  
9.  
salse  
recht  
munge  
Mitthe  
die N

Werden diese Werthe von der Differenz zwischen der Neutralisationswärme des schwefelsauren Baryts und des schwefelsauren Natrons oder  $36896^{\circ} - 31378^{\circ} = 5518^{\circ}$  abgezogen, so resultirt die Differenz zwischen der Neutralisationswärme des Baryts und des Natronsalzes der fraglichen Säuren, bezugsweise 538 und  $634^{\circ}$ . Werden diese Größen von der Neutralisationswärme der Barytsalze subtrahirt, so resultirt die *Neutralisationswärme des Natronsalzes der*

Chlorsäure  $27518^{\circ}$

Aetherschweifelsäure  $26926$ .

Die Neutralisation und Basicität der unterchlorigen Säure sind durch folgende Versuche bestimmt:

( $\alpha$ NaOH Aq, ClOH Aq).

| No. | $\alpha$      | $T$            | $t_a$    | $t_b$    | $t_c$    | $r$           | $s$           | $\frac{r}{s}$  |
|-----|---------------|----------------|----------|----------|----------|---------------|---------------|----------------|
| 396 | $\frac{1}{2}$ | $17,5^{\circ}$ | $17,575$ | $17,358$ | $17,632$ | $137^{\circ}$ | $\frac{1}{3}$ | $4932^{\circ}$ |
| 397 | 1             | $17,5$         | $17,540$ | $17,315$ | $17,780$ | 269           |               | 9684           |
| 398 | 2             | $17,5$         | $17,420$ | $17,300$ | $17,720$ | 269           |               | 9684           |

Es ist in diesen Versuchen  $a = 300$  und  $b = 400$  Grm.; die übrigen Constanten aber die gewöhnlichen. Das Resultat ist demnach, dass die unterchlorige Säure eine einbasische Säure ist, deren Molecül ClOH und deren Neutralisationswärme

(NaOH Aq, ClOH Aq)  $= 9684^{\circ}$

ist oder bedeutend kleiner als die der meisten Säuren; nur die Schwefelwasserstoffsäure, die Cyanwasserstoffsäure und die Kieselsäure haben eine geringere Neutralisationswärme.

9. Vergleichen wir die Neutralisationswärme der Barytsalze mit der der Natronsalze, so gelangen wir dadurch zu recht interessanten Resultaten. Da mehrere dieser Bestimmungen aus meinen früher in diesen Annalen erschienenen Mittheilungen entlehnt sind; so werde ich zur Orientirung die Nummer des Versuches hinzufügen, weil die Versuchs-

nummern stets forlaufend sind. Die Neutralisationswärme ist in der folgenden Tabelle, wie schon früher, auf 2 Molecule Natronhydrat und 1 Molecül (2 Aequivalente) Barythydrat, welche bekanntlich dieselbe Säuremenge neutralisiren, berechnet.

| Versuchsnummer | Säure                    | 2 Mol. Natron-<br>hydrat                     | 1 Mol. Baryt-<br>hydrat | Differenz         |
|----------------|--------------------------|--|-------------------------|-------------------|
| 1 und 357      | Schwefelsäure            | $\text{H}^2\text{SO}^4$                      | 36896 <sup>c</sup>      | 5512 <sup>c</sup> |
| 194 „ 389      | Unterphosphorige Säure   | $2 (\text{H}^3\text{P O}^3)$                 | 30931                   | 611               |
| 394 „ 390      | Chlorsäure               | $2 (\text{H Cl O}^3)$                        | 28056                   | 538               |
| 14 „ 371       | Salzsäure                | $2 (\text{H Cl})$                            | 27784                   | 296               |
| 379 „ 381      | Salpetersäure            | $2 (\text{H N O}^3)$                         | 28264                   | 900               |
| 95 „ 392       | Unterschwefelsäure       | $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^6$             | 27760                   | 688               |
| 395 „ 391      | Aetherschwefelsäure      | $2 (\text{C}^2\text{H}^6 \cdot \text{SO}^4)$ | 27560                   | 634               |
| 197 „ 393      | Essigsäure               | $2 (\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2)$         | 26904                   | 594               |
| 238 bis 243    | Schwefelwasserstoffsäure | $2 (\text{H} \cdot \text{SH})$               | 15748                   | 272               |

Bei acht von diesen Säuren ist der Unterschied der Neutralisationswärme der Baryt- und Natronsalze nur gering, durchschnittlich  $567^{\circ}$ , oder ungefähr 2 Proc. der Neutralisationswärme größer für jene als für diese. Für die Schwefelsäure beträgt der Unterschied aber  $5512^{\circ}$  oder etwa 10 Mal so viel. Die Ursache dieser Abweichung ist natürlich die Präcipitationswärme des Baryumsulphats, welche sich der Neutralisationswärme hinzuaddirt.

Die Präcipitationswärme, d. h. diejenige Wärmemenge, welche entsteht, wenn die Verbindung aus der wässrigen Lösung sich ausscheidet, ist demnach beim Baryumsulphat positiv. Wenn dieses Salz sich in Wasser lösen liefse, würde die Lösung von einer Wärmeabsorption begleitet seyn, ebenso wie es oft der Fall ist bei der Lösung von Salzen in Wasser, z. B. Kaliumsulphat, Kaliumnitrat usw. Es liegt nun auf der Hand anzunehmen, dass die Präcipitationswärme des Baryumsulphats die Differenz der beiden Zahlen betrage oder etwa  $5000^{\circ}$ ; ehe ich mich aber für eine bestimmte Zahl entschliesse, werde ich die Sache nochmals im nächsten Abschnitt betrachten (siehe §. 16).

Dass die Neutralisation des Strontianwassers mit Schwefelsäure nur  $30710^{\circ}$  ist, während das Barytwasser  $36896^{\circ}$  giebt, war mir auffallend, denn in beiden Fällen bildet sich unlösliches Sulphat, indem das Strontiumsulphat sich bis auf eine der vorhandenen Wassermenge entsprechende geringe Menge aus der Lösung niederschlägt. Die Ursache kann offenbar keine andere seyn, als dass die Präcipitationswärme des Strontiumsulphats negativ oder wenigstens gleich Null seyn muss. Ein solches Verhalten ist nicht ungewöhnlich, obgleich man geneigt ist anzunehmen, dass die Lösung der Salze in Wasser von einer Wärmeabsorption begleitet sey; es giebt aber viele Salze, die selbst bei ihrem Maximum an Wassergehalt (Krystallwasser) sich dennoch unter Wärmeentwicklung in Wasser lösen, wie ich es später im Abschnitte über die Präcipitationswärme zeigen werde; für alle diese Salze ist demnach die Präcipitationswärme negativ.

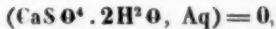
Um die Sache näher zu untersuchen, zersetzte ich Chlorstrontium und salpetersaures Strontian mittelst schwefelsaures Natron. In beiden Fällen bildet sich der Niederschlag von Strontiumsulfat durch doppelte Zersetzung. Während aber in den entsprechenden Versuchen mit Barytsalzen (No. 376 und 383) eine bedeutende Wärmeentwicklung von bezugsweise 5240 und 4680° eintritt, ist die ganz ähnliche Zersetzung der Strontiansalze von einer Wärmeabsorption begleitet. Ein ganz ähnliches Resultat zeigt Chlorcalcium, wenn es mit schwefelsaurem Natron zersetzt wird, wie es aus den folgenden Versuchen hervorgeht, in welchen die Concentration der Lösungen eine solche war, daß jedes Molekül der Salze in 300 Molekülen Wasser gelöst war; in beiden Versuchen ist  $a = b = 450^{\text{grm.}}$ .

( $\text{RCl}^2 \text{Aq.}$   $\text{Na}^2\text{S O}^4 \text{Aq.}$ ).

| No. | R  | T    | $t_a$  | $t_b$  | $t_c$  | $r$  | $s$            | $\frac{r}{s}$ |
|-----|----|------|--|--|--|--|----------------|---------------|
| 399 | Sr | 18,8 | $\begin{smallmatrix} 18,830 \\ 18,930 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} 18,950 \\ 18,882 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} 18,850 \\ 18,865 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} -25^{\circ} \\ -25 \end{smallmatrix}$ | $\frac{1}{12}$ | -300°         |
| 400 | Ca | 18,6 | $\begin{smallmatrix} 18,923 \\ 18,920 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} 18,530 \\ 18,380 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} 18,675 \\ 18,590 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} -33 \\ -40 \end{smallmatrix}$         | $\frac{1}{12}$ | -438          |

Während demnach bei der Zersetzung des Chlorbaryums eine Wärmetönung von + 5240° hervortritt, ist sie bei der ganz ähnlichen Zersetzung des Chlorstrontiums — 300°. Der Unterschied muß der Differenz der Präcipitationswärme der beiden Sulfate sehr nahe kommen, und beträgt 5540°. Ganz entscheidend ist der Versuch mit dem Chlorcalcium; denn hier tritt die Präcipitation des schwefelsauren Kalks nicht sogleich ein. Bei der Mischung der Lösungen des Chlorcalciums und des schwefelsauren Natrons tritt die im Versuch No. 400 gezeigte Wärmeabsorption hervor; die Flüssigkeit bleibt aber klar, und erst nach etwa 2 Minuten beginnt die Ausscheidung des schwefelsauren Kalkes, ohne daß es möglich ist, irgend eine Aenderung in der Temperatur wahrzunehmen, obgleich etwa  $\frac{1}{4}$  der ganzen Menge

des Sulphats herauskrystallisirt. Da der Kalk in dieser Weise sich als wasserhaltiges Salz mit 2 Molecülen Wasser niederschlägt, so ist es doppelt bezeichnend für die Natur der Präcipitationswärme des Calciumsulphats, dafs keine Steigerung der Temperatur stattfindet; denn es folgt ganz evident, dafs selbst die Präcipitationswärme des wasserhaltigen Kalksulphats nicht positiv ist, oder in Formel ausgedrückt, dafs



wenigstens so nahe, wie es der Versuch geben kann.

10. Berücksichtigen wir nun die starke positive Präcipitationswärme des Baryumsulphats und die wahrscheinlich negative des Strontiumsulphats, so resultirt aus der Untersuchung über diese in Wasser löslichen Basen:

- 1) *Mit Ausnahme des Ammoniaks besitzen alle hieher gehörigen Basen, Lithion, Natron, Kali (Rubidium- und Caesiumoxyd), Thalliumoxyd, Baryt, Strontian und Kalk annähernd dieselbe Neutralisationswärme mit derselben Säure, wenn nicht besondere Fälle eintreten z. B.  $\text{BaSO}^4$  und  $\text{TiCl}$ ;*
- 2) *Die Neutralisationswärme kann je nach der Natur der Säure sehr verschiedene Werthe erhalten;*
- 3) *Das Ammoniak zeigt durchgehend eine bedeutend kleinere Neutralisationswärme als die übrigen löslichen Basen und gehört einer anderen Gruppe an (vergl. Abschnitt: Organische Basen).*

Wie ich im nächsten Abschnitt zeigen werde, reiht sich der ersten Gruppe von Basen noch die Magnesia an, so dafs sie sämtliche Alkalien und alkalische Erden umfaßt.

B. Magnesia, Manganoxydul, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Eisenoxydul, Kadmiumoxyd, Zinkoxyd und Kupferoxyd.

11. Diese zweite Gruppe der Basen umfaßt sämtliche Oxyde der Magnesiareihe. Sie besitzen bekanntlich gemeinschaftliche Eigenschaften, sind alle in Wasser unlöslich, bilden mit Schwefelsäure mehrere Reihen isomorpher Salze und Doppelsalze. Die Oxyde werden alle von Kali und Natron

aus ihren Lösungen niedergeschlagen, aber die Wirkung kann durch Gegenwart von Ammoniaksalzen verhindert werden.

Die Neutralisation dieser Basen ist schon früher von Favre und Silbermann, wie auch theilweise von Th. Andrews untersucht worden, und auch ich habe vor vielen Jahren eine vorläufige Untersuchung hierüber mitgetheilt. Dafs meine vorliegende neue Untersuchung über diese Basen nicht überflüssig gewesen ist, wird hoffentlich die bedeutende Uebereinstimmung zwischen meinen folgenden Bestimmungen und denen der genannten Forscher zeigen.

Die Neutralisation dieser Basen liefse sich auf verschiedene Weise untersuchen. Man könnte die wasserfreien Oxyde in den fraglichen Säuren zu lösen versuchen, aber die Methode ist schwierig und giebt Resultate, welche einen geringen practischen Werth haben, weil sie sich nicht den gewöhnlichen chemischen Processen anschliessen, wo am häufigsten die Hydrate der Oxyde reagiren. Man könnte ferner die Hydrate in Säuren lösen; aber auch dieser Weg schien mir weniger genau, weil die Hydrate nicht immer dieselbe Zusammensetzung besitzen und sich deshalb schwierig mit hinlänglicher Genauigkeit abwägen lassen. Dagegen schien es mir geeignet, verschiedene Salze dieser Basen durch eine lösliche Base zu zersetzen.

Die richtige Wahl der Salze und der sie zu zersetzenden Basis ist aber von Wichtigkeit; denn die Salze müssen von möglichst constanter Zusammensetzung seyn, weder einen Ueberschufs von Säure oder Basis enthalten; ferner mufs die Zersetzung des Salzes durch die zu wählende Basis eine vollständige seyn, so dafs sich z. B. kein basisches Salz niederschlägt. Von allen Salzen dieser Basen sind nur die schwefelsauren diejenigen, welche am leichtesten sich rein darstellen lassen, und ich bestimmte mich deshalb für die Benutzung der schwefelsauren Salze für die vorliegende Untersuchung. Zur Zersetzung dieser Salze konnte man nun ein Alkali (Natron oder Kali) oder auch Baryt wählen. Bei der Zersetzung der schwefelsauren Salze die-

ser Basen in verdünnter Lösung mittelst Kali entsteht aber mitunter ein basisches Salz, wie es sich sehr deutlich beim Kupfer- und Kobaltsalz zeigt; anderseits konnte ich befürchten, daß sich mit dem Oxyd etwas Kalisalz niederschlagen und das Resultat trügerisch machen würde.

*Am geeignetesten für die Zersetzung der schwefelsauren Salze dieser Basen schien mir das Barythydrat; denn der Baryt bildet, mit der Schwefelsäure des Salzes selbst eine unlösliche Verbindung und schlägt sich gleichzeitig mit der Basis des Salzes nieder, so daß die Flüssigkeit nach der Zersetzung nur aus Wasser besteht. Daß sich gleichzeitig mit der Basis niederschlagende Baryumsulphat verhindert das Aneinanderhaften der Moleküle der Basis, so daß der Niederschlag ein sehr zartes Gemisch der beiden Körper wird und nicht das klumpige Ansehen besitzt wie der durch Kali oder Natron bewirkte Niederschlag oft zeigt. Auch schien mir der Umstand, daß die Zersetzung schnell vor sich geht, indem sich Alles aus der Lösung niederschlägt, für die Genauigkeit von Bedeutung zu seyn.*

Um aber den von den früheren Experimentatoren befolgten Weg zu prüfen, habe ich gleichzeitig für die ganze Reihe der genannten Basen die Zersetzung mit Kali durchgeführt, so daß ich zwei Reihen parallele Resultate habe, von welchen die eine durch Zersetzung mittelst Baryt, die andere mittelst Kali erhalten ist. Eine Vergleichung der Resultate wird über diese beiden Methoden entscheiden.

12. Die Concentration meiner Lösungen war in allen Versuchen die von mir gewöhnlich angewandte, indem sowohl das schwefelsaure Salz als das Barythydrat für jedes Molekül 400 Moleküle Wasser enthielt, und die Kalilösung hatte dieselbe Concentration, d. h. es kamen 200 Mol. Wasser auf 1 Mol. Kalihydrat, weil dieses nur Äquivalent für ein halbes Molekül Baryt ist. Die Wassermenge betrug in allen Versuchen für jede der zu vermischenden Flüssigkeiten 450 Grm., so daß die resultirende Wärme der Zersetzung eines Sechzehntel-Molekül entspricht. Das Detail der Versuche ist folgendes:

(RSO<sup>4</sup> Aq, BaO Aq).

| No. | R  | T    | $t_a$                                | $t_b$                                | $t_c$                                | r                        | s              | $\frac{r}{s}$     |
|-----|----|------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|----------------|-------------------|
| 401 | Mg | 16,8 | 17,515 <sup>0</sup><br>16,450        | 16,740 <sup>0</sup><br>16,530        | 17,505 <sup>0</sup><br>16,885        | 359 <sup>c</sup><br>371  | $\frac{1}{16}$ | 5840 <sup>c</sup> |
| 402 | Mn | 18,0 | 17,675<br>17,650<br>17,928           | 18,085<br>17,910<br>17,375           | 18,570<br>18,470<br>18,355           | 638<br>638<br>656        | $\frac{1}{16}$ | 10304             |
| 403 | Ni | 18,0 | 17,715<br>17,725<br>17,645           | 17,945<br>17,725<br>18,300           | 18,547<br>18,450<br>18,685           | 663<br>672<br>658        | $\frac{1}{16}$ | 10628             |
| 404 | Co | 18,2 | 17,520<br>18,780<br>17,717           | 17,740<br>17,925<br>18,035           | 18,460<br>19,180<br>18,700           | 766<br>767<br>760        | $\frac{1}{16}$ | 12224             |
| 405 | Fe | 18,5 | 18,028<br>18,475<br>18,200           | 18,000<br>18,255<br>18,110           | 18,840<br>19,165<br>18,963           | 763<br>741<br>747        | $\frac{1}{16}$ | 12005             |
| 406 | Cd | 18,2 | 18,050<br>17,855<br>18,040<br>18,010 | 18,655<br>17,530<br>17,680<br>18,027 | 19,240<br>18,555<br>18,756<br>18,913 | 817<br>799<br>828<br>825 | $\frac{1}{16}$ | 13076             |
| 407 | Zn | 17,3 | 16,335<br>16,500<br>17,120           | 16,935<br>16,780<br>17,045           | 17,545<br>17,555<br>17,990           | 837<br>843<br>838        | $\frac{1}{16}$ | 13429             |
| 408 | Cu | 18,0 | 17,680<br>17,840                     | 17,885<br>17,725                     | 19,040<br>19,035                     | 1155<br>1152             | $\frac{1}{16}$ | 18456             |

Es ist in diesen Versuchen  $a = b = 450$  Grm. und die übrigen Constanten sind die gewöhnlichen.

Subtrahiren wir nun die erhaltenen Werthe von der Neutralisationswärme des schwefelsauren Baryts, 36896<sup>c</sup>, so resultirt die Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze dieser Basen in folgenden Zahlen

|              |                    |
|--------------|--------------------|
| Magnesia     | 31056 <sup>c</sup> |
| Manganoxydul | 26592              |
| Nickeloxydul | 26268              |
| Kobaltoxydul | 24672              |
| Eisenoxydul  | 24892              |
| Kadmiumoxyd  | 23824              |
| Zinkoxyd     | 23468              |
| Kupferoxyd   | 18440.             |

Diese Zahlen bieten beim ersten Anblick das interessante Phänomen, daß die Neutralisationswärme der Magnesia sich genau derjenigen der Alkalien und alkalischen Erden anschließt, und daß die übrigen Basen sich in Gruppen von je zwei ordnen: Mangan- und Nickeloxydul, Kobalt- und Eisenoxydul, Kadmium- und Zinkoxyd, welche Gruppierung auch mit ihrem chemischen Charakter gut zusammenstimmt.

13. Die Bestimmung der Neutralisationswärme dieser Basen mittelst Kalihydrat ist in den folgenden Versuchen enthalten.

( $RSO^4Aq$ ,  $2ROHAq$ ).

| No. | R  | T    | $t_a$                      | $t_b$                      | $t_c$                      | r                        | s              | $\frac{r}{s}$     |
|-----|----|------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------|-------------------|
| 409 | Mg | 17,8 | 18,165<br>18,045           | 17,505<br>18,040           | 17,820<br>18,015           | + 1 <sup>c</sup><br>— 12 | $\frac{1}{18}$ | — 88 <sup>c</sup> |
| 410 | Mn | 18,0 | 18,238<br>18,090<br>17,620 | 18,035<br>18,090<br>17,835 | 18,460<br>18,415<br>18,050 | 308<br>308<br>305        | $\frac{1}{18}$ | + 4912            |
| 411 | Ni | 18,0 | 18,228<br>18,100<br>17,678 | 17,560<br>17,745<br>18,850 | 18,238<br>18,282<br>18,112 | 327<br>341<br>332        | $\frac{1}{18}$ | 5332              |
| 412 | Co | 18,2 | 17,960<br>17,550<br>18,155 | 17,968<br>17,800<br>17,840 | 18,355<br>18,070<br>18,385 | 368<br>370<br>366        | $\frac{1}{18}$ | 5888              |
| 413 | Fe | 17,8 | 17,575<br>17,448<br>17,383 | 17,738<br>17,685<br>16,835 | 18,080<br>17,995<br>17,523 | 396<br>401<br>392        | $\frac{1}{18}$ | 6340              |
| 414 | Cd | 18,2 | 17,522<br>17,882<br>17,460 | 18,430<br>18,312<br>17,600 | 18,455<br>18,572<br>18,000 | 444<br>442<br>439        | $\frac{1}{18}$ | 7066              |
| 415 | Zn | 18,2 | 17,913<br>18,403           | 17,765<br>18,038           | 18,372<br>18,748           | 498<br>494               | $\frac{1}{18}$ | 7936              |
| 416 | Cu | 18,2 | 18,345<br>17,732           | 17,882<br>17,570           | 18,945<br>18,490           | 771<br>776               | $\frac{1}{18}$ | 19376             |

Die Wassermenge und die Constanten sind dieselben wie oben. Subtrahiren wir nun diese Zahlen von der Neutralisationswärme des schwefelsauren Kalis, 31288°, so resultirt die Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze dieser Basen in folgenden Zahlen:

|              |        |
|--------------|--------|
| Magnesia     | 31376° |
| Manganoxydul | 26376  |
| Nickeloxydul | 25956  |
| Kobaltoxydul | 25400  |
| Eisenoxydul  | 24948  |
| Kadmiumoxyd  | 24222  |
| Zinkoxyd     | 23352  |
| Kupferoxyd   | 18912. |

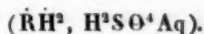
14. Wie ich schon oben mitgetheilt habe, darf man das durch Fällung mit Kali erhaltene Resultat nicht ohne weitere Kritik benutzen; denn in zwei Fällen, beim Kobalt- und Kupfersalz, bildet sich ein basischer Niederschlag, so daß die Zersetzung nicht vollständig, und die Flüssigkeit ziemlich stark alkalisch wird. Da nun die Hauptquelle der Wärme bei der Reaction die Verbindung des Kalis mit der Schwefelsäure ist, so muß bei der Bildung eines basischen Salzes eine geringere Wärmeentwicklung entstehen, wodurch dann bei Subtraction von der constanten Neutralisationswärme des schwefelsauren Kalis eine zu hohe Neutralisationswärme für die fraglichen Oxyde entsteht. Etwas ähnliches scheint der Fall zu seyn mit dem Kadmiumsalz, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

| Basis        | Fällungsmittel |        |             |
|--------------|----------------|--------|-------------|
|              | Baryt          | Kali   | ° Differenz |
| Magnesia     | 31056°         | 31376° | + 320°      |
| Manganoxydul | 26592          | 26376  | — 216       |
| Nickeloxydul | 26268          | 25956  | — 312       |
| Kobaltoxydul | 24672          | 25400  | + 728       |
| Eisenoxydul  | 24892          | 24948  | + 56        |
| Kadmiumoxyd  | 23824          | 24222  | + 396       |
| Zinkoxyd     | 23468          | 23352  | — 116       |
| Kupferoxyd   | 18440          | 18912  | + 472.      |

Die Differenz beträgt demnach für Kobaltoxydul 3 Proc., für Kadmiumoxyd 1,7 und für Kupferoxyd 2,6 Proc. der Neutralisationswärme und sind alle drei positiv. Die übrigen Differenzen betragen von 0,2 bis 1,2 Proc. bald positiv, bald negativ.

*Als endgültiges Resultat werde ich nach dem oben Entwickelten das Mittel der beiden Beobachtungsreihen annehmen, mit Ausnahme derjenigen durch Fällung mit Kali für Kobalt, Kadmium und Kupfer erhaltenen Werthe, deren Neutralisationswärme deshalb nur aus der Barytfällung abgeleitet ist.*

Bekanntlich existirt schon seit vielen Jahren eine Bestimmung der Neutralisationswärme dieser Basen in den Arbeiten von Favre und Silbermann. Die von ihnen benutzte Methode war Fällung der Basen mittelst Kali; die Zahlen sollten demnach mit der einen meiner Versuchsreihen direct vergleichbar seyn; da meine beiden Reihen verhältnismäßig nur wenig differiren, werde ich die von mir als endgültig betrachteten Resultate mit den der genannten Forscher zusammenstellen, indem ich die Differenzen dieser Resultate von den meinigen angeben werde. Es ist dann



| <i>R</i> | Favre und Silbermann |           |
|----------|----------------------|-----------|
|          | Thomsen              | Differenz |
| Mg       | 31216 <sup>c</sup>   | — 2336    |
| Mn       | 26484                | — 2334    |
| Ni       | 26112                | — 2248    |
| Co       | 24672                | — 1112    |
| Fe       | 24920                | — 3176    |
| Cd       | 23824                | — 3344    |
| Zn       | 23410                | — 2500    |
| Cu       | 18440                | — 3000.   |

Die Angaben von Favre und Silbermann differiren demnach von den meinigen um  $4\frac{1}{2}$  bis 16 Proc. der Neutralisationswärme, ähnliche Differenzen, wie ich sie schon früher für die Neutralisationswärme der Alkalien nachgewiesen habe. Nun trifft aber das sehr bezeichnende Verhalten

ein, dafs, während die von jenen Forschern bestimmte Neutralisationswärme für die in Wasser löslichen Basen Natron, Kali und Ammoniak, auf Schwefelsäure, Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure bezogen, um ein Bedeutendes (bis 14 Proc.) zu hoch ausgefallen ist (siehe oben in §. 7), im Gegentheil die Neutralisationswärme der in Wasser unlöslichen Basen der Magnesiareihe von den genannten Forschern um fast dieselbe Differenz zu niedrig gefunden worden ist. Diese anscheinend widersprechenden Phänomene stehen aber in genauem Zusammenhang mit einander und bestätigen das von mir oben, wie auch schon früher (Ber. chem. Ges. II, 701) ausgesprochene Urtheil, dafs das *Quecksilbercalorimeter alle directen Bestimmungen absolut zu hoch (die negativen Werthe demnach numerisch zu klein) angegeben hat*. Die Neutralisationswärme der löslichen Basen ist nämlich direct bestimmt worden, sie fällt demnach zu hoch aus; die der unlöslichen Basen ist dagegen indirect bestimmt worden; und die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung der schwefelsauren Salze mittelst Kali ist das directe Resultat der Untersuchung und ist ebenfalls zu hoch ausgefallen, weil die Neutralisationswärme dieser Basen durch Subtraction der letztgenannten, zu hoch bestimmten Gröfsen von der Neutralisationswärme des Kalis erhalten wurden, und eben die Neutralisationswärme des schwefelsauren Kalis (und Natrons) nicht so stark differirt wie die übrigen Bestimmungen dieser Forscher (siehe oben §. 7). Entscheidend für die Ungenauigkeit der genannten Versuche mit dem Quecksilbercalorimeter ist meine Bestimmung der Zersetzung der schwefelsauren Magnesia mittelst Kali; wären die von Favre und Silbermann bestimmten Neutralisationswärmen für die schwefelsauren Salze des Kali und der Magnesia genau, so müfste bei der Zersetzung der schwefelsauren Magnesia mittelst Kalihydrat eine Wärmeentwicklung von  $3286^{\circ}$  eintreten, während ich  $-88^{\circ}$  gefunden habe; während ich eine Temperaturveränderung von nur 0,006 Grad gefunden habe, sollte nach den Zahlen jener Forscher eine Aenderung von 0,228 Grad eintreten! Mir ist es ganz klar, dafs der

Gebrauch des Quecksilbercalorimeters die Wissenschaft mit vielen höchst ungenauen Zahlen beschwert hat.

Mit den älteren Versuchen von Th. Andrews lassen sich meine Zahlen nicht vergleichen, weil Er seine Versuche mit wasserfreien Basen angestellt hat.

15. *Die Neutralisationswärme der Magnesia ist ebenso groß wie die der Alkalien und alkalischen Erden, während sie die der übrigen Basen und selbst des Ammoniaks bedeutend übersteigt.* Dieses ist ein fernerer Argument für die Stellung der Magnesia zwischen den alkalischen Erden. Freilich ist die Magnesia unlöslich in Wasser, aber man wird sich erinnern, dass die Löslichkeit der alkalischen Erden mit der Atomzahl steigt; sie ist am kleinsten für Kalk, am größten für Baryt; nun ist aber  $Mg = 24$ ,  $Ca = 40$ ,  $Sr = 88$  und  $Ba = 136$ , und die Unlöslichkeit des Magnesiumhydrats wird demnach eine Regelmäßigkeit anstatt einer Anomalie. Ferner bildet das Magnium ein in Wasser lösliches Sulphohydrat  $Mg.S^2H^2$ , das, wie ich (Ber. chem. Ges. II, 192) besprochen habe, sich leicht durch doppelte Zersetzung von Baryumsulphhydrat mit schwefelsaurer Magnesia rein darstellen lässt; auch hierdurch schließt sich das Magnium dem Calcium an. Auf die Neutralisationswärme der anderen Basen dieser Gruppe werde ich am Schlusse dieser Abhandlung zurückkommen.

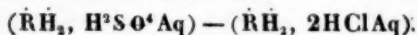
16. *Um die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation dieser Basen mit Chlorwasserstoffsäure zu bestimmen, habe ich die schwefelsauren Salze mittelst Chlorbaryum zersetzt.* Die Concentration und die Quantität der benutzten Flüssigkeiten war dieselbe wie in den übrigen Versuchen. Das Detail ist folgendes.

(BaCl<sup>2</sup> Aq, RS O<sup>4</sup> Aq).

| No. | R  | T    | t <sub>a</sub>   | t <sub>b</sub>   | t <sub>c</sub>   | r                       | s              | $\frac{r}{s}$     |
|-----|----|------|------------------|------------------|------------------|-------------------------|----------------|-------------------|
| 417 | Mg | 18,1 | 18,178<br>18,285 | 17,920<br>17,878 | 18,420<br>18,450 | 351 <sup>c</sup><br>349 | $\frac{1}{16}$ | 5600 <sup>c</sup> |
| 418 | Mn | 19,2 | 18,938<br>18,945 | 18,800<br>18,655 | 19,240<br>19,170 | 350<br>350              | $\frac{1}{16}$ | 5600              |
| 419 | Co | 18,2 | 17,820<br>17,945 | 18,455<br>18,200 | 18,520<br>18,450 | 357<br>354              | $\frac{1}{16}$ | 5688              |
| 420 | Cd | 19,2 | 18,835<br>18,838 | 19,028<br>18,887 | 19,310<br>19,240 | 356<br>355              | $\frac{1}{16}$ | 5683              |
| 421 | Zn | 18,0 | 18,218<br>18,227 | 18,175<br>17,985 | 18,565<br>18,465 | 348<br>340              | $\frac{1}{16}$ | 5504              |
| 422 | Cu | 18,0 | 18,200<br>18,135 | 18,314<br>18,200 | 18,630<br>18,540 | 351<br>351              | $\frac{1}{16}$ | 5616              |

Es ist in diesen Versuchen  $a = b = 450$  Grm. und die Constanten sind die gewöhnlichen.

Werden die hier gewonnenen Zahlen von 9112<sup>c</sup>, welches die Differenz zwischen der Neutralisationswärme des schwefelsauren Baryts und des Chlorbaryums ist, subtrahirt, so erhält man die Differenz der Neutralisationswärme der schwefelsauren und chlorwasserstoffsaurer Salze dieser Basen. Schon seit langer Zeit habe ich *diese Differenz nach der Methode der partiellen Zersetzung bestimmt* (siehe diese Annalen Bd. 138 S. 504) und ich werde nun die beiden Resultate mit einander vergleichen.

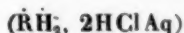


| R  | partielle<br>Zersetzung | doppelte<br>Zersetzung | Differenz |
|----|-------------------------|------------------------|-----------|
| Mg | 3522 <sup>c</sup>       | 3512 <sup>c</sup>      | — 10      |
| Mn | 3584                    | 3512                   | — 72      |
| Ni | 3514                    | —                      | —         |
| Co | 3588                    | 3424                   | — 164     |
| Fe | 3588                    | —                      | —         |
| Cd | —                       | 3429                   | —         |
| Zn | 3588                    | 3608                   | + 20      |
| Cu | 3544                    | 3496                   | — 48      |

Die Uebereinstimmung der nach diesen beiden ganz verschiedenen Methoden bestimmten Werthe ist sehr befriedigend, denn die größte Abweichung (beim Kobalt) beträgt nur 6 bis 7 pro Mille der Neutralisationswärme des schwefelsauren Kobalts 24672°.

Da nun das Mittel der ersten Reihe 3561° und dasjenige der zweiten 3497° ist, kann man mit Recht das Mittel dieser beiden Zahlen oder 3529° als die constante Differenz zwischen der Neutralisationswärme der schwefelsauren und chlorwasserstoffsäuren Salzen der Basen der Magnesiareihe ansehen, denn die größte in beiden Versuchsreihen gefundene Abweichung von diesem Mittel beträgt nur 4 pro Mille; für mehrere in diese Gruppe gehörigen Metalle sind die Atomzahlen selbst kaum mit derselben Genauigkeit bestimmt.

In der folgenden Tabelle werde ich nun die auf diese Weise von mir bestimmte Neutralisationswärme dieser Basen, auf Chlorwasserstoff bezogen, zusammenstellen und gleichzeitig die Abweichungen der von Favre und Silbermann gemachten Bestimmungen von den meinigen angeben:



| R  | Thomsen | Favre und Silbermann |
|----|---------|----------------------|
|    |         | Differenz            |
| Mg | 27687°  | — 1247               |
| Mn | 22955   | — 485                |
| Ni | 22583   | — 1758               |
| Co | 21143   | — 395                |
| Fe | 21391   | — 1735               |
| Cd | 20295   | — 4077               |
| Zn | 19881   | — 3267               |
| Cu | 14911   | — 2079.              |

Die Abweichungen sind demnach sehr bedeutend; für Kadmium beträgt sie gar 20 Proc. Wie für die schwefelsauren Salze ist auch hier die Bestimmung von Favre und Silbermann zu niedrig.

17. Wie ich schon oben entwickelt habe, schließt sich die Magnesia den alkalischen Erden an, und es ist demnach angemessen anzunehmen, daß auch bei diesen dieselbe Differenz zwischen der Neutralisationswärme der schwefelsauren und salzsauren Salze wie bei jener besteht. Diese Differenz direct aus den Neutralisations-Versuchen des Strontian- und Kalkwassers abzuleiten, ist nicht angemessen; denn wegen der geringen Concentration dieser Lösungen, welche nur gestattet  $\frac{1}{60}$  bis  $\frac{1}{100}$  Molecul für jeden Versuch zu verwenden, kann leicht ein Fehler von 1 bis 2 Proc. in diesen Bestimmungen eintreten; die Differenzen betragen 3080 und 3240°, während das obige Mittel 3529° ist, aber schon 1 Proc. der Neutralisationswärme ist in diesen Fällen 300°. Es scheint mir deshalb weit natürlicher die für die Magnesiareihe gefundene mit der für die Magnesia selbst sehr gut übereinstimmende Differenz von 3529° als auch für die alkalischen Erden gültig anzunehmen. Unter dieser Voraussetzung können wir die Neutralisationswärme des schwefelsauren Baryts ohne Niederschlag aus derjenigen des Chlorbaryum, welche Bestimmung die normale Genauigkeit besitzt, berechnen; sie wird

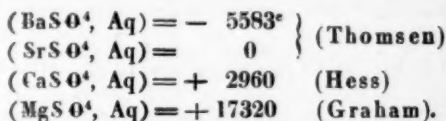
$$27784^{\circ} + 3529^{\circ} = 31313^{\circ}.$$

Diese Größe stimmt nun ganz mit der Neutralisationswärme der Alkalien und alkalischen Erden überein. Die *Präcipitationswärme des schwefelsauren Baryts* wird dann die Neutralisationswärme mit Niederschlag minus derjenigen ohne Niederschlag oder

$$36896^{\circ} - 31313^{\circ} = 5583^{\circ}.$$

Im Paragraph 9 habe ich gezeigt, daß die Differenz der Präcipitationswärme des Baryum- und Strontiumsulphats etwa 5540° seyn muss, woraus dann folgt, daß diejenige des Strontiumsulphats gleich Null ist, ebenso wie diejenige des wasserhaltigen Kalksulphats. Dagegen würde die Ausscheidung des Kalksulphats als wasserfreies Salz mit einer Wärmeabsorption begleitet seyn, denn beim Löschen dieses Salzes mit Wasser entwickelt sich Wärme, und ebenso löst sich das wasserfreie Magnesiumsulphat mit bedeutender

Wärmeentwicklung. Ueber die beiden letzten Prozesse liegen einige ältere Versuche von Hess und Graham vor, und wir können daher nun die Wärmetönung für alle vier wasserfreie Sulphate der alkalischen Erde in Zahlen angeben; es wird



Die Zahlen sind in mehrfacher Beziehung interessant; denn erstens zeigen sie, daß die Affinität zum Wasser mit der abnehmenden Moleculzahl steigt; sie ist negativ für das Baryumsulphat, Null für das Strontiumsulphat, positiv für die beiden übrigen, so daß Baryumsulphat sich unter Wärmeabsorption in Wasser lösen würde, wenn es löslich wäre, Kalium- und Magniumsulphat (wasserfreies) dagegen unter Wärmeentwicklung. Ferner steigt die Löslichkeit dieser Salze mit der Affinität zum Wasser, die beim Kalium- und Magniumsulphat so groß wird, daß die Salze wasserhaltig auskrystallisiren. Endlich ist die Differenz der Werthe für Baryum- und Kaliumsulphat,  $8543^\circ$ , sehr nahe die Hälfte des für Magniumsulphat gefundenen Werthes  $2:8660^\circ$ , was doch vielleicht mehr als ein Zufall betrachtet werden muß.

Die Präcipitationswärme der Sulphate der Alkalien zeigt ein, dem oben besprochenen, ganz analoges Phänomen; aber derartige Bestimmungen gehören in einen ferneren Abschnitt meiner Arbeiten; hier habe ich nur die besprochenen Salze betrachtet und die Neutralisationswärme des Baryumsulphats mit den übrigen in Harmonie bringen zu können.

18. Die Neutralisationswärme der salpetersauren Salze habe ich nur für Magnium, Kadmium und Kupfer untersucht; da diese drei Salze eine so große Uebereinstimmung mit den entsprechenden Chlorverbindungen zeigen, ist es völlig angemessen, das für jene gefundene Verhalten auch als für diese gültig zu betrachten. Die Bestimmung geschah durch Zersetzung der salpetersauren Salze mittelst der fraglichen schwefelsauren Salze auf dieselbe Weise wie schon öfters besprochen. Das Detail der Versuche ist folgendes:

(BaN<sup>2</sup>O<sup>6</sup>Aq, RS O<sup>4</sup>Aq)

| No. | R  | T    | $t_a$            | $t_b$            | $t_c$            | r                       | s              | $\frac{r}{s}$     |
|-----|----|------|------------------|------------------|------------------|-------------------------|----------------|-------------------|
| 423 | Mg | 18,5 | 18,520<br>18,080 | 18,628<br>18,465 | 18,900<br>18,602 | 307 <sup>o</sup><br>310 | $\frac{1}{16}$ | 4936 <sup>o</sup> |
| 424 | Cd | 18,5 | 18,340<br>18,620 | 18,448<br>18,367 | 18,735<br>18,830 | 322<br>319              | $\frac{1}{16}$ | 5128              |
| 425 | Cu | 18,4 | 18,638<br>18,622 | 18,305<br>18,218 | 18,805<br>18,755 | 318<br>317              | $\frac{1}{16}$ | 5080              |

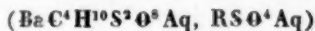
Die Constanten sind die gewöhnlichen. Werden diese Werthe von der Differenz der Neutralisationswärme des schwefelsauren und salpetersauren Baryts (No. 357 und 381) 36896° — 28264° = 8632° abgezogen, so resultirt die Differenz der Neutralisationswärme der schwefelsauren und salpetersauren Salze dieser Basen, bezugsweise 3696, 3504 und 3552°. Das Mittel aus diesen drei Bestimmungen ist 3581°; die größte Abweichung vom Mittel zeigt sich bei Magnesia, wo es 4 pro Mille der Neutralisationswärme beträgt. Wir können demnach ohne merklichen Fehler die Neutralisationswärme der salpetersauren Salze um 3581° geringer als diejenige der schwefelsauren Salze setzen, und wir erhalten dann für die Neutralisationswärme der salpetersauren Salze folgende Gröfsen, denen ich zur Vergleichung mit den Bestimmungen von Favre und Silbermann die Differenz dieser von den meinigen beifüge.

(RH<sub>2</sub>, 2KN O<sub>3</sub> Aq).

| R  | Favre und Silbermann |           |
|----|----------------------|-----------|
|    | Thomsen              | Differenz |
| Mg | 27635°               | — 1955°   |
| Mn | 22903                | — 1203    |
| Ni | 22531                | — 1631    |
| Co | 21091                | — 1179    |
| Fe | 21339                | — 2033    |
| Cd | 20243                | — 4017    |
| Zn | 19829                | — 3183    |
| Cu | 14859                | — 2059.   |

Die Resultate der genannten Forscher zeigen ebenfalls hier eine starke negative Differenz. Die Neutralisationswärme habe ich freilich nur für drei dieser acht Salze bestimmt, da aber die Untersuchung über die Neutralisation mit Chlorwasserstoffsäure eine constante Differenz zwischen der Neutralisationswärme der Chlorverbindungen und der schwefelsauren Salze zeigte, eine Differenz, die der obigen fast gleich ist, und da auch für andere Säuren, wie die Aetherschwefelsäure und die Essigsäure, dasselbe Resultat sich herausstellt, so kann man mit vollem Rechte den Schluss ziehen, dass die Salze der Magnesiabasen isodynamen Reihen bilden, für welche diese constante Differenz eine nothwendige Consequenz ist (siehe diese Annalen Bd. 88, S. 356).

19. Auch für die Aetherschwefelsäure habe ich Bestimmungen mit diesen Basen gemacht und dafür die Kobalt- und Kupfersalze benutzt, die ich mit aetherschwefelsaurem Baryt zersetzt habe.



| No. | R  | T    | $t_a$  | $t_b$  | $t_c$  | r    | s              | $\frac{r}{s}$ |
|-----|----|------|--------|--------|--------|------|----------------|---------------|
| 426 | Co | 17,9 | 17,565 | 17,875 | 18,030 | 241° | $\frac{1}{11}$ | 5784°         |
| 427 | Cu | 17,9 | 17,920 | 17,600 | 17,960 | 239  | $\frac{1}{11}$ | 5736          |

Es ist in diesen Versuchen  $a = 300$  und  $b = 600$  Grm., die übrigen Constanten sind aber die gewöhnlichen. Nun ist aber nach den Versuch No. 391 die Differenz der Neutralisationswärme des schwefelsauren und des aetherschwefelsauren Baryts 9336°. Ziehen wir von dieser Gröfse die durch die Versuche gefundenen Werthe ab, so resultirt die Differenz zwischen der Neutralisationswärme des schwefelsauren und aetherschwefelsauren Salzes der fraglichen Basis, für Kobalt 3552° und für Kupfer 3600°; das Mittel dieser beiden Bestimmungen ist 3576° und derjenigen für die Salpetersäure und Chlorwasserstoff gefundenen analogen Differenzen 3581 und 3529° vollkommen gleich. Es resultirt

demnach, daß die *Chlorwasserstoffsäure*, die *Salpetersäure* und die *Aetherschweifelsäure* mit derselben Basis der *Magnesiareihe*, so genau dieselbe Wärmemenge giebt, wie es durch den Versuch zu ermitteln, möglich ist.

20. Ueber die *Unterschweifelsäure* habe ich ebenfalls zwei Versuche angestellt und das *Magnium-* und *Kadmium-*salz gewählt. Die Versuche sind die folgenden, in welchen die Constanten die gewöhnlichen sind.

(BaS<sup>2</sup>O<sup>6</sup>Aq, RS O<sup>4</sup>Aq).

| No. | R  | T    | t <sub>a</sub> | t <sub>b</sub> | t <sub>c</sub> | r                | s              | $\frac{r}{s}$     |
|-----|----|------|----------------|----------------|----------------|------------------|----------------|-------------------|
| 428 | Mg | 19,2 | 19,312         | 18,700         | 19,365         | 341 <sup>c</sup> | $\frac{1}{16}$ | 5456 <sup>c</sup> |
| 429 | Cd | 19,0 | 18,612         | 18,785         | 19,070         | 350              | $\frac{1}{16}$ | 5600              |

Da nun nach dem Versuche No. 392 die Differenz zwischen der Neutralisationswärme des schwefelsauren und unterschweifelsauren Baryt 9136<sup>c</sup> beträgt, erhalten wir durch Subtraction der in den Versuchen No. 428 und 429 erhaltenen Resultate von 9136<sup>c</sup> die Differenz zwischen der Neutralisationswärme der schwefelsauren und unterschweifelsauren Salze der beiden Basen oder 3680 und 3456<sup>c</sup>. Das Mittel dieser beiden Zahlen ist 3568<sup>c</sup>, während die ähnliche Differenz für die chlorwasserstoffsäuren, salpetersäuren und aetherschweifelsäuren Salze 3529, 3581 und 3576<sup>c</sup> beträgt, und es resultirt demnach ganz evident, daß alle vier Säuren, *Chlorwasserstoffsäure*, *Salpetersäure*, *Unterschweifelsäure* und *Aetherschweifelsäure*, mit derselben Basis der *Magnesiareihe* dieselbe Wärmemenge bei der Neutralisation geben.

21. Mit der *Chlorsäure* habe ich nur eine Bestimmung gemacht, nämlich für das *Kupfersalz*. Der Versuch ist folgender:

(BaCl<sup>2</sup>O<sup>6</sup>Aq, RS O<sup>4</sup>Aq).

| No. | R  | T    | t <sub>a</sub>   | t <sub>b</sub>   | t <sub>c</sub>   | r                       | s              | $\frac{r}{s}$     |
|-----|----|------|------------------|------------------|------------------|-------------------------|----------------|-------------------|
| 430 | Cu | 18,9 | 18,955<br>18,752 | 18,650<br>18,800 | 19,090<br>19,095 | 300 <sup>c</sup><br>295 | $\frac{1}{16}$ | 5950 <sup>c</sup> |

Es ist in diesen Versuchen  $a = 360$  und  $b = 540$  Grm., die übrigen Constanten sind aber wie gewöhnlich. Nach dem Versuch No. 390 ist die Differenz der Neutralisationswärme des schwefelsauren und chloresauren Baryts  $8840^\circ$ , und diejenige zwischen der Neutralisationswärme der entsprechenden Kupfersalze beträgt demnach  $8840 - 5950^\circ = 2890^\circ$ ; die Differenz ist hier wie auch für die Barytsalze kleiner als wir sie für die entsprechenden Salze der eben besprochenen Säuren gefunden haben, oder mit anderen Worten ausgedrückt, die Neutralisationswärme für das chloresaure Kupferoxyd ist gröfser als diejenige der Kupfersalze mit den besprochenen Säuren; es ist nämlich

$$(\text{CuH}_2, \text{H}^3\text{Cl}^3\text{O}^6\text{Aq}) = 18440 - 2890 = 15550^\circ.$$

22. Die Neutralisationswärme der *essigsäuren Salze* habe ich etwas umständlicher untersucht, von der Magnesia-reihe aber auch nur zwei Salze vorgenommen, nämlich das *Zink-* und das *Kupfersalz*; gleichzeitig habe ich auch die Neutralisationswärme des Kupfersalzes durch Zersetzung mit Barytwasser bestimmt, um eine Controle für meine Bestimmungen zu haben; ferner habe ich auch aus diesem Grunde das schwefelsaure Natron und Kali mit essigsäurem Baryt gefällt, wodurch die schon vor Jahren von mir bestimmte Neutralisationswärme der Natronsalze controlirt und eine Continuität mit den eben besprochenen Versuchen erreicht wird. Das Detail der Versuche ist folgendes:

$$(\text{Ba C}^4\text{H}^6\text{O}^4\text{Aq}, \text{RS O}^4\text{Aq}).$$

| No. | R               | T    | $t_a$  | $t_b$  | $t_c$  | r    | s             | $\frac{r}{s}$ |
|-----|-----------------|------|--------|--------|--------|------|---------------|---------------|
| 431 | Na <sup>3</sup> | 18,2 | 18,002 | 18,145 | 18,320 | 210° | $\frac{1}{4}$ | 5040°         |
| 432 | K <sup>2</sup>  | 18,2 | 18,240 | 18,028 | 18,325 | 214  | $\frac{1}{4}$ | 5136          |
| 433 | Zn              | 18,2 | 18,037 | 17,955 | 18,185 | 192  | $\frac{1}{4}$ | 4608          |
| 434 | Cu              | 18,2 | 18,175 | 17,800 | 18,115 | 182  | $\frac{1}{4}$ | 4368          |

Es ist in diesen Versuchen  $a = 300$  und  $b = 600$  Grm.; die übrigen Constanten sind die gewöhnlichen. Da nun nach Versuch No. 393 die Differenz der Neutralisationswärme des schwefelsauren und essigsauren Baryts  $9992^\circ$  beträgt, wird die entsprechende Differenz für die fraglichen Basen  $4952$ ,  $4856$ ,  $5484$  und  $5624^\circ$ ; und subtrahiren wir diese Gröfsen von der Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze, wie ich sie oben gegeben habe, so resultirt die *Neutralisationswärme des essigsauren Salzes*, nämlich für

|            |        |
|------------|--------|
| Natron     | 26426° |
| Kali       | 26432  |
| Zinkoxyd   | 18026  |
| Kupferoxyd | 12816. |

Von diesen Zahlen kann ich nur zwei controliren; erstens habe ich schon früher die Neutralisationswärme des essigsauren Natrons im No. 197 direct bestimmt (Bd. 140 S. 507) und  $26310^\circ$  gefunden, oder um 4 pro Mille nahe dieselbe Zahl wie hier durch die doppelte Zersetzung; und zweitens habe ich im folgenden Versuch die Neutralisationswärme der Kupfersalze durch Zersetzung mit Baryt bestimmt.

(Cu C<sup>4</sup>H<sup>3</sup>O<sup>4</sup>Aq, BaAq)

| No. | $a=b$                | $T$                  | $t_a$                            | $t_b$                            | $t_c$                            | $r$         | $s$            | $\frac{r}{s}$ |
|-----|----------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------|----------------|---------------|
| 435 | <sup>gr</sup><br>450 | <sup>o</sup><br>19,5 | <sup>o</sup><br>18,700<br>18,685 | <sup>o</sup><br>19,060<br>19,037 | <sup>o</sup><br>19,833<br>19,820 | 877°<br>882 | $\frac{1}{18}$ | 14072°        |

Nun ist aber die Neutralisationswärme des essigsauren Baryts nach No. 197 und 393 gleich  $26904$ , und es wird demnach die Neutralisationswärme des essigsauren Kupferoxyds  $26904 - 14072^\circ = 12832^\circ$  oder genau dieselbe Zahl wie oben.

Vergleichen wir nun hiermit die von Favre und Silbermann bestimmten Werthe.

(RAq, 2C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>3</sup>Aq)

| R                 | Thomsen        | Favre und Silbermann | Differenz          |
|-------------------|----------------|----------------------|--------------------|
| Na <sup>2</sup> O | 26426<br>26310 | 27200 <sup>c</sup>   | + 832 <sup>c</sup> |
| K <sup>2</sup> O  | 26432          | 27946                | +1514              |
| Zn O              | 18026          | 15440                | -2586              |
| Cu                | 12816<br>12832 | 10528                | -2296              |

Hier haben wir denn ganz dasselbe Phänomen, wie ich es schon mehrmals gelegentlich der schwefelsauren, salzsauren und salpetersauren Salze besprochen habe, daß nämlich die von Favre und Silbermann bestimmten Neutralisationswärmen für die löslichen Basen zu hoch und für die unlöslichen Basen zu niedrig bestimmt worden sind, und daß die Fehler bis 20 Proc. der Neutralisationswärme betragen können.

Für die essigsauren Salze der Magnesiareihe können wir nach dem oben Entwickelten die Neutralisationswärme 5504° kleiner als diejenigen der entsprechenden schwefelsauren Salze annehmen.

23. Aus der vorliegenden Untersuchung über die Basen der Magnesiareihe geht nun hervor, daß die Neutralisationsphänomene dieser Basen von sehr einfacher Art sind; zwar geben die verschiedenen Basen bei der Neutralisation mit derselben Säure eine ungleichgroße Wärmeentwicklung, aber die Differenzen der Wärmeentwicklung, welche bei der Neutralisation mit verschiedenen Säuren, deren Salze in Wasser löslich sind, entstehen, sind für alle Glieder der Reihe dieselben. Es genügt demnach um die Neutralisationswärme dieser Basen zu kennen, nur die Neutralisationswärme einer Reihe von Salzen, wie diejenigen der schwefelsauren Salze, für welche sie für 1 Molecül

|              |                    |
|--------------|--------------------|
| Magnesia     | 31216 <sup>c</sup> |
| Manganoxydul | 26484              |
| Nickeloxydul | 26112              |
| Eisenoxydul  | 34920              |
| Kobaltoxydul | 24672              |
| Kadmiumoxyd  | 23824              |
| Zinkoxyd     | 23410              |
| Kupferoxyd   | 18440              |

beträgt, zu kennen, um aus der für jede Säure constanten Differenz die Neutralisationswärme für eine andere Säure zu berechnen. Nun zeigt sich ferner, daß *diese Differenz für verschiedene Säuren gleich groß ist, wie für die Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Unterschwefelsäure und Aetherschwefelsäure*, für welche die Neutralisationswärme im Mittel 3563<sup>c</sup> geringer ist als diejenige der Schwefelsäure, mit einer Abweichung von 1 bis 2 pro Mille der Neutralisationswärme; für die *Chlorsäure* habe ich die Differenz 2890<sup>c</sup> gefunden. Subtrahirt man diese Zahlen von der Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze, so resultirt die der genannten Säuren. Es zeigt dieses einfache Verhalten, daß die Salze der Magnesiareihe, welche dieselben Säuren enthalten, isodynamer Körper sind, denn *die constanten Differenzen sind einfache Consequenzen der Isodynamik* (Vergl. diese Annalen Bd. 88 S. 356). Wenn ich später sämtliche Phänomene der Neutralisation vom allgemeinen Standpunkte aus discutiren werde, werde ich auch auf diese Phänomene zurückkommen.

(Schluß im nächsten Heft.)

### III. Ueber ein neues Manometer zur Messung hoher Gasdrucke; von Hrn. V. Regnault.

(Arch. d. sciences phys. Avril 1871.)

Das beste Manometer zur Messung hoher Gasdrucke ist ohne Widerrede das Quecksilbermanometer mit freier Luft. Allein es kann nur aufgestellt werden in einem Gebäude, welches eine sehr hohe, lothrechte und freie Wand darbietet und überdies erfordert es specielle Vorrichtungen, um an allen Punkten der langen Glassäule, die aus hermetisch zusammengefügtten Stücken besteht, das Quecksilberniveau beobachten zu können. Es ist also ein sehr kostspieliger Apparat und selten trifft man in einem Laboratorium die Bedingung, die zu seiner Errichtung nöthig sind.

Das Manometer mit comprimierter Luft, sey es nun aus Glasröhren zusammengesetzt oder sey es ganz metallend beruhe auf Gestaltveränderungen, welche hohle Metallspiralen durch die Veränderungen der Spannkraft der darin eingeschlossenen Luft erleiden, sind nicht empfindlich genug. Ihre Anwendung ist gefährlich, weil sie häufig in Unordnung gerathen, was man selten entdeckt, wenn man nicht Mittel der Controle besitzt.

In den *Mém. de l'Acad. des Sciences*, T. XXXI, p. 580, habe ich ein neues Gasmanometer kurz beschrieben, welches gestattet, die höchsten Drucke mit grosser Genauigkeit und constanter Empfindlichkeit zu beobachten. Dasselbe trägt in sich die nöthigen Mittel, um so oft man will die Genauigkeit zu prüfen; es ist wenig kostspielig und kann überall leicht aufgestellt werden. Da ich glaube, dass es den Physikern und Chemikern von grossem Nutzen seyn kann, so halte ich es nicht für unnütz, dasselbe hier vollständig zu beschreiben.

Fig. 6 Taf. IV ist eine Abbildung desselben. Es besteht aus einem Messingrohr AB von 5<sup>mm</sup> innerem Durch-

messer und starker Wandung, damit es sehr großen Drucken widerstehen könne, ohne seine Capacität merklich zu vergrößern. Es hat oben einen drei Mal durchbohrten Hahn *R* und darüber eine Tubulatur *C*, mittelst welcher es communicirt mit einem Behälter, der die auf ihre Spannkraft zu untersuchende Luft enthält. Der Hahn *R* communicirt durch eine seitliche Tubulatur mit einem zweiten Hahn *R'*, der durch eine zweite Tubulatur befestigt ist auf dem weiten Rohre *DE* eines Manometers *DEGF*, welches aus der Figur hinreichend verständlich ist.

Das Rohr *DE* hat einen inneren Durchmesser von 20<sup>mm</sup>, das Rohr *FG* einen von 13 bis 15. Die beiden Rohre sind so gerade und so cylindrisch wie möglich ausgewählt; jedes ist in Millimeter getheilt. Sie communiciren durch einen drei Mal durchbohrten Hahn *R''*, in dessen gusseisernen Fassung sie mit Harzkitt befestigt sind, unter Bedingungen, die man leicht aus der Figur begreifen wird. Das Hahnstück *R''*, welches das Manometer trägt, ist mittelst Schrauben und eines Vorsprungs befestigt an der runden gusseisernen Platte *HJ*, die auf drei mit Stellschrauben versehenen Füßen ruht. Eine ringförmige Scheibe von Gufseisen *KL* kann mittelst Schrauben und eines Vorsprungs auf der Platte *HJ* befestigt werden. Diese Scheibe hat oben einen ringförmigen Kanal von 2 Centm. Tiefe und 2 bis 3 Centm. Breite zum Behufe der hermetischen Aufnahme eines gläsernen Stauchers. Zu dem Ende wird der Kanal mit geschmolzenem Harzkitt gefüllt und darauf der Glas-Staucher *MNN'M'* hineingetaucht. Die Scheibe *KL* mit ihrem Staucher darf nicht eher auf dem Dreifuss befestigt werden als bis der manometrische Apparat vollständig ajustirt ist.

Die Glasröhren des Manometers müssen vollkommen lothrecht seyn, was man bei der Einsetzung derselben leicht bewerkstelligt, so lange der Kitt noch weich ist in den Tubulaturen. Mittelst der Stellschrauben des Dreifusses berichtigt man hierauf die Lothrechttheit.

In Fig. 6 befindet sich die metallene Röhre *AB* in der Ebene der beiden Manometerröhren. Man wähle diese Einrichtung, um den Apparat leicht verständlich zu machen; allein in Wirklichkeit steht die Röhre *AB* hinter dem Manometer. Die metallischen Fassungen der Hähne sind also winkelrecht gegen die in der Figur abgebildeten Richtung.

Die Gebrauchsweise dieses Apparats ist nun folgende. Der Staucher wird mit Wasser von der umgebenden Temperatur gefüllt. Ein Thermometer giebt seine constante Temperatur an. Die Hähne *R* und *R'* sind in der in Fig. 6 abgebildeten Lage. Man gießt Quecksilber in die Röhre *FG* bis die Röhre *DE* vollständig damit gefüllt ist, d. h. bis das Quecksilber durch die Tubulatur *O* abfließt.

In der Lage (Fig. 6) des Hahnes *R* enthält die Röhre *AB* trockne Luft von der Temperatur *t* und unter demselben Druck wie der Behälter. Nun giebt man dem Hahn *R* die in Fig. 7 Taf. IV abgebildete Lage. Die Luft der Röhre *AB* ist dadurch isolirt, und wenn man nun den Hahn *R* dreht, um ihn langsam in die in Fig. 7 dargestellte Lage zu bringen, so stürzt sich die Luft der Röhre *AB* in die weite Röhre *DE*. Gleichzeitig öffnet man den Hahn *R''*, um das Quecksilber abfließen zu lassen und zu verhindern, daß der Druck in der Röhre *DE* zu stark werde.

Man führt die Quecksilbersäulen in den beiden Zweigen des Manometers auf nahe dasselbe Niveau und merkt sich die Theilstriche der Röhren, an welchen die Kuppen stehen bleiben. Diese einfache Operation ist hinreichend, wenn man zuvor die Röhre *DE* genau geacht hat.

Es seyen nun: *H* der Barometerstand, reducirt auf 0°; *h* die Niveaudifferenz der beiden Quecksilbersäulen des Manometers, ebenfalls reducirt auf 0°; *t* die constante Temperatur des Wassers im Staucher; *V* das als constant vorausgesetzte Volum der Röhre *AB*; *W* das am Ende des Versuchs von der Luft in der Röhre *DE* eingenommene Volum; *d* das Gewicht eines Liter trockner Luft bei 0° und unter dem Druck 760<sup>mm</sup>; *x* die unbekannte Spannkraft der Luft in dem großen Behälter.

Zu Anfange des Versuchs ist die metallene Röhre  $AB$  gefüllt mit trockner Luft von der Temperatur  $t$  und unter dem gesuchten Druck  $x$ .

Ihr Gewicht wird ausgedrückt durch:

$$Vd \frac{1}{1+\alpha t} \cdot \frac{x}{760}.$$

Am Ende des Versuchs hat diese Luft, bei gleichgebliebener Temperatur  $t$  das Volum  $V+W$  angenommen, aber ihre Spannkraft ist dann  $H+h$ . Ihr Gewicht ist also

$$(V+W)d \frac{1}{1+\alpha t} \cdot \frac{H+h}{760}.$$

Diese beiden Gewichte müssen einander gleich seyn; man hat also

$$Vd \frac{1}{1+\alpha t} \cdot \frac{x}{760} = (V+W)d \frac{1}{1+\alpha t} \cdot \frac{H+h}{760}$$

oder einfach

$$Vx = (V+W)(H+h)$$

woraus

$$x = \frac{V+W}{V}(H+h).$$

Man muß aber die Volume  $V$  und  $W$  sehr genau kennen. Ich begann damit, die Volume  $W$  zu bestimmen, welche den verschiedenen Abtheilungen der Röhre  $DE$  entsprechen. Zu dem Ende nahm ich, als das Manometer bis zum Ausfluß aus der Tubulatur  $O$  vollständig mit Quecksilber gefüllt war, diese Tubulatur fort, um das darin enthaltene Quecksilber zu entfernen, welches nicht in Rechnung gezogen werden darf; dann drehte ich den Hahn  $R'$  allmählig bis in die in Fig. 8 Taf. IV abgebildete Lage. Das sonach allein aus der Röhre  $DE$  bis zu einer gewissen Abtheilung  $n$  ausgeflossene Quecksilber fange ich in einer Flasche auf, die darauf bei Seite gestellt wird. Dann sammle ich in einer zweiten Flasche das Quecksilber, welches bis zu einer Abtheilung  $n'$ , sehr wenig verschieden von  $2n$ , ausfließt, und so fort bis der Quecksilberspiegel an einer der unteren Abtheilungen der Röhre stehen bleibt.

Ich wäge das Quecksilber dieser Flaschen und kenne sonach die Gewichte  $P, P', P'' \dots$  des Quecksilbers, welche den oberen Theil der Röhre  $DE$  füllen, wenn sein Niveau an den Abtheilungen  $n, n', n''$  steht. Ich construire eine Curve, worin die Zuhlen  $n, n', n'' \dots$  in Millimetern als Abscissen und die Gewichte  $P, P', P'' \dots$  des Quecksilbers als Ordinaten genommen sind. Mittelst dieser Curve bestimme ich dann das Quecksilbergewicht, welches einer jeden Anzahl  $N$  von Abtheilungen der metrischen Scale des Rohres  $DE$  entspricht und das Volum  $W$ , ausgedrückt in Quecksilbergewicht, anzeigt. Offenbar kann man die Curve durch eine nach ihr entworfene numerische Tafel ersetzen.

Man hat jetzt die Capacität  $V$  des metallenen Rohres  $AB$  zu bestimmen, ebenfalls ausgedrückt durch das Gewicht des darin enthaltenen Quecksilbers.

Das Manometer ist vollständig mit Quecksilber gefüllt, das metallene Rohr  $AB$  mit Luft von der Temperatur  $t$  und bei dem auf  $0^\circ$  reducirten Barometerstand  $H$ . Die Hähne  $R$  und  $R'$  sind in der Lage, welche Fig. 6 Taf. IV zeigt. Ich drehe diese Hähne in die Lage der Fig. 7 und lasse durch den Hahn  $R''$  Quecksilber abfließen, bis sein Niveau nach unten hin in der Röhre  $FG$  stehen bleibt. Ich notire alsdann die Abtheilungen, bei welchen die Quecksilberkuppen in den Zweigen des Manometers stehen bleiben und ermittle dadurch zugleich das Volum  $W$  und die Quecksilber-Depression  $h$ . Ich habe dann:

$$Vd \cdot \frac{1}{1+\alpha t} \cdot \frac{H}{760} = (V + W) d \frac{1}{4\alpha t} \frac{H-h}{760}$$

woraus

$$V = W \frac{H-h}{h}.$$

Man kann diesen Versuch beliebig oft wiederholen und aus so gefundenen Werthen für  $V$  das Mittel nehmen.

Bei einer zweiten Versuchsreihe füllt man nicht allein die metallene Röhre  $AB$ , sondern auch ein bekanntes Volum  $v$  der Röhre  $DE$  mit trockner Luft unter dem atmo-

sphärischen Druck; man hat dann ein Gewicht Luft ausgedrückt durch

$$(V + W) d \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H}{760}.$$

Nun treibe man durch Einfüllung von Quecksilber in die Röhre *FG* eine Portion Luft in die metallene Röhre *AB*, bis dieselbe in der Röhre *DE* nur noch ein kleines Volum *v'* einnimmt, das jedoch den Druck-Ueberschuss *h'* zu messen erlaubt. Das Gewicht der Luft wird dann ausgedrückt durch

$$(V + v') d \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H + h'}{760}$$

woraus

$$V = \frac{vH - v'(H + h')}{h'}.$$

Die Drucküberschüsse *h'*, welche man erhalten kann, sind durch die Höhe der Röhre *FG* begränzt. Diese zweite Versuchsreihe giebt neue Werthe von *V*, welche man mit denen der ersten Reihe vergleichen, und somit zur Feststellung der Genauigkeit des Instrumentes anwenden kann.

Die metrischen Scalen der beiden getheilten Röhren des Manometers sind unabhängig von einander; man muß also den Höhenunterschied der Nullpunkte beider Scalen aufsuchen. Diefs geschieht leicht, indem man das Manometer, wenn beide Röhren unter dem Druck der Atmosphäre stehen, bis zu verschiedenen Höhen mit Quecksilber füllt und die entsprechenden Theilstriche notirt, bei welchen die Quecksilberkuppen stehen bleiben. Man verificirt auch dadurch die relative Genauigkeit beider Scalen, ihren vollkommenen Parallelismus und hat nöthigenfalls das Mittel den aus einem unvollkommenen Parallelismus entspringenden Fehler zu berichtigen.

Ich habe hier die Abweichung der atmosphärischen Luft vom Mariotte'schen Gesetz vernachlässigt, allein es ist leicht die dafür nöthige Berichtigung mittelst den von mir gegebenen Tafeln (*Mém. de l'Acad. des Sciences*, T. XXI p. 420) anzubringen.

Ich habe auch angenommen, daß die Veränderungen des inneren Drucks keine wahrnehmbare Veränderung in der

Capa  
lich  
nach  
man  
AB  
von  
p. 43  
I  
tallen  
20<sup>m</sup>  
also  
Läng  
von  
Mef  
Luft  
unte  
nen  
Luft  
läfst  
gew  
des  
met  
dies  
Bes  
ein  
troo  
aus  
bor  
Mar  
mar  
Atm  
zu  
Bes  
bei  
von

Capacität des metallenen Rohres  $AB$  hervorbringen. Wirklich kann man in den meisten Fällen diese Veränderung vernachlässigen. Will man sie aber berücksichtigen, so muß man zuvor den Compressibilitäts-Coëfficienten an der Röhre  $AB$  selbst oder an einem Stücke dieser Röhre nach der von mir beschriebenen Methode (*Mém. de l'Acad. T. XXI p. 435*) bestimmen.

Ich habe vorausgesetzt, der innere Durchmesser der metallenen Röhre  $AB$  sey  $5^{\text{mm}}$  und der der Mefsröhre  $DE$   $20^{\text{mm}}$ . Das Verhältniß der Querschnitte beider Röhren ist also  $\frac{25}{400}$  d. h.  $\frac{1}{16}$ . Giebt man also der Röhre  $AB$  dieselbe Länge wie der Röhre  $DE$ , so wird die erstere  $AB$  Luft von 16 Atmosphären enthalten können, welche sich in der Mefsröhre ausdehnt, um sich mit dem Druck der äußeren Luft in Gleichgewicht zu setzen. Das Manometer wird also unter diesen Bedingungen bis 16 Atmosphären angeben können; es wird es bis 32 Atmosphären thun, wenn man die Luft im Manometer sich nur bis 2 Atmosphären ausdehnen läßt, was immer leicht ist, wenn man der Röhre  $FG$  ihre gewöhnliche Länge von 1 Meter bewahrt.

Verringert man endlich die Länge oder den Querschnitt des metallenen Rohres  $AB$ , so kann man sich des Manometers zur Messung der stärksten Drucke bedienen. In diesem Falle ist es nützlich, die höchste Sorgfalt auf die Bestimmung der Capacität  $V$  zu verwenden. Man erhält eine gröfsere Genauigkeit, wenn man die Röhre  $AB$  mit trockener Luft von 4 bis 5 Atmosphären Druck füllt, vorausgesetzt, dafs man diesen Druck mit einem in jedem Laboratorium für so schwache Drucke leicht aufzustellenden Manometer mit freier Luft sehr genau messen könne, und man diese Luft sich in der Mefsröhre bis zum einfachen Atmosphärendruck ausdehnen lasse.

Das eben beschriebene Manometer kann im Laboratorium zu anderen Untersuchungen benutzt werden, namentlich zur Bestimmung des Gesetzes der Elasticität von Gasen, die bei verschiedenen Temperaturen und bei Spannkraften, die von den schwächsten bis zu 2 oder 3 Atmosphären gehen,

leicht liqueficirbar sind. Es wäre wünschenswerth, daß die Chemiker solche Bestimmungen an neuen, von ihnen aufgefundenen, sehr flüchtigen Substanzen machen wollten.

Genf, 20. März 1871.

#### IV. *Untersuchung über die elektromotorischen Kräfte beim Contact verschiedener Metalle und über die Veränderung dieser Kräfte durch Wärme; von E. Edlund.*

(Vorgetragen in der K. Akad. der Wiss. zu Stockholm den 15. December 1870, und mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

##### §. 1.

Um die Entstehung des galvanischen Stromes zu erklären, haben sich zwei wesentlich von einander verschiedene Ansichten geltend gemacht. Volta selbst, der Erfinder der galvanischen Säule, nahm an, daß die Berührung zweier heterogenen Metalle, auch wenn diese Körper keine chemische Wirkung aufeinander ausübten, allein hinreichend wäre, eine Elektrizitäts-Entwicklung hervor zu bringen. Die chemische Verwandtschaft der Körper, durch deren gegenseitige Berührung der Strom entstand, hatte, seiner Ansicht nach, keine oder eine nur höchst untergeordnete Bedeutung in elektromotorischer Hinsicht. Diese seine Annahme gründete Volta hauptsächlich auf seine so genannten Fundamental-Versuche, durch welche er zeigen wollte, daß zwei in chemischer Hinsicht zu einander indifferente Metalle beim gegenseitigen Contacte eine elektrische Vertheilung hervorbringen, so daß das eine positiv und das andere negativ elektrisch werde. Diefes ist die sogenannte Contact-Theorie, welche ziemlich unverändert bis auf unsere Zeit von Vielen als die richtige angenommen ist.

Verschiedene ausgezeichnete Forscher haben aber schon früh gegen die Richtigkeit der Contact-Theorie wesentliche Einwendungen gemacht, indem sie zu zeigen suchten, daß die chemische Verwandtschaft der Körper, durch deren Berührung die elektrischen Phänomene entstanden, von größter Bedeutung für die Elektrizitäts-Entwicklung sey. Unter andern haben die Vertheidiger der elektrochemischen Theorie gegen die Gültigkeit der Volta'schen Fundamental-Versuche angeführt, daß man keineswegs sicher seyn könne, daß die elektrische Vertheilung, welche bei der Berührung zweier Metalle entsteht, sich wirklich von dieser Berührung herleite, weil sie eben so gut ihren wahren Grund darin haben könne, daß das Metall auf seiner Oberfläche mit Feuchtigkeit oder einer condensirten Gasschicht umgeben ist, welcher man eine chemische Verwandtschaft zu dem mit ihm in Berührung stehenden Metalle nicht absprechen kann, und daß deshalb die Berührung zwischen dem Metall und dieser Gas- oder Feuchtigkeitsschicht die eigentliche Ursache der Elektrizitäts-Entwicklung sey. Man hat, um diesen Einwurf gegen die Contact-Theorie zu widerlegen, die Fundamental-Versuche in verschiedenen Gasen und in einem luftleeren Raume angestellt, und hat dabei ebensowohl eine Elektrizitäts-Entwicklung gefunden, als wenn die Versuche unter gewöhnlichen Verhältnissen in atmosphärischer Luft ausgeführt wurden. Gegen diesen Versuch, den gemachten Einwurf zu widerlegen, ist anderseits wieder angeführt worden, daß die condensirten Gase, wie die Erfahrung unter andern Verhältnissen gezeigt, sich in einem luftleeren Raume nicht ganz und gar entfernen lassen, und daß folglich die angenommene elektromotorische Kraft zwischen den Metallen und der Feuchtigkeit auf deren Oberfläche auch in dem luftleeren Raume existiren könne. Man darf also nicht behaupten, daß Volta's Fundamental-Versuche, so wie sie mit Hülfe des Elektroskops ausgeführt wurden, einen durchaus unwiderlegbaren Beweis für das Daseyn einer elektromotorischen Kraft beim Contact zwischen Metallen abgeben. Aber ebenso wenig hat man

zuverlässige Beweise dafür, daß eine elektromotorische Kraft beim gegenseitigen Contact der Metalle *nicht* vorhanden sey. Man muß also zugeben, daß auf dem Wege, wo man mit Hülfe des Elektroskops diese Frage ins Klare zu bringen versuchte, dieselbe bis jetzt noch ungelöst geblieben ist <sup>1)</sup>.

Inzwischen hat man in den von Peltier entdeckten galvanischen Abkühlungs- und Erwärmungs-Phänomenen eine unzweideutige Antwort auf die Frage über das Daseyn einer elektromotorischen Kraft beim Contact zwischen den Metallen erhalten. Wie bekannt, fand Peltier, daß, wenn ein galvanischer Strom die Contact-Stelle zwischen zwei verschiedenen Metallen durchläuft, diese je nach der Richtung des Stromes entweder erwärmt oder abgekühlt wird. Geht der Strom in der einen Richtung, so entsteht eine wirkliche Wärme-Production, und geht er in entgegengesetzter Richtung, findet eine Absorption von Wärme statt. Man hat auf experimentellem Wege gefunden, daß die Temperatur-Variationen, welche hiedurch auf der Contact-stelle entstehen, proportional sind der Stromstärke. Mit Hülfe der mechanischen Wärme-Theorie und einigen bekannten Sätzen der Elektricitätslehre habe ich in einem vorhergehenden Aufsatz <sup>2)</sup> bewiesen, daß die Peltier'schen Phänomene sich mit großer Leichtigkeit erklären lassen, wenn man annimmt, daß auf der Contact-Stelle zwischen den beiden Metallen eine elektromotorische Kraft vorhanden sey. Geht der galvanische Strom in derselben Richtung wie der, welcher durch diese elektromotorische Kraft verursacht wird, so entsteht eine Abkühlung auf der Contact-stelle, im entgegengesetzten Falle aber eine Temperatur-Erhöhung. Der Beweis legt überdies an den Tag, daß die producirt oder absorbirt Wärmemengen proportional den elektromotorischen Kräften, also in voller Ueber-

1) Wiedemann. Die Lehre vom Galvanismus und Erd-Magnetismus. Bd. 2 S. 849.

2) *Oefversigt af K. Vetenskaps-Akads. Förh.* 1869 p. 467. *Pogg. Annalen* Bd, 137, S. 474. *Arch. des sciences phys. et nat.* V. 36 p. 214.

einstimmung mit den Forderungen der Erfahrung sind<sup>1)</sup>. Bei dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft können die fraglichen Temperatur-Veränderungen auf der Contact-Stelle ohne die Annahme, daß sich auf derselben eine elektromotorische Kraft befinde, nicht erklärt werden. Es ist nämlich durch die Experimente unwiderlegbar bewiesen, daß wirklich eine Wärmemenge auf der Contact-Stelle verschwindet, und dort nicht bloß eine geringere Wärme-Production als auf den übrigen Stellen in der Leitung stattfindet. Dieses legen die von Lenz angestellten Versuche auf eine augenscheinliche Weise an den Tag. Aber Wärme

- 1) Hr. Clausius, dem die Wissenschaft wegen seiner wichtigen Entdeckungen in der mechanischen Wärmetheorie großen Dank schuldig ist, hat schon vor mir nach den Principen dieser Theorie die Peltier'schen Phänomene behandelt (Pogg. Ann. Bd. 90, S. 513) und durch meinen genannten Aufsatz veranlaßt, die Aufmerksamkeit auf dieses Verhältniß gerichtet. (Pogg. Ann. Bd. 139, S. 230.) Nachdem Hr. Clausius in seiner Abhandlung bemerkt, daß die von Hrn. Helmholtz gemachte Annahme, daß sich alle elektrischen Erscheinungen, welche in metallischen Leitungen vor sich gehen, erklären lassen, wenn man den verschiedenen chemischen Stoffen eine verschiedene Attractionskraft zu den beiden Elektricitäten beilege, nicht hinreichend ist, um alle diese Phänomene zu erklären, fährt er (S. 516) auf folgende Weise fort: »Zur Erklärung der thermo-elektrischen Ströme und der von Peltier entdeckten, durch einen elektrischen Strom verursachte Wärme- und Kälteerregung an der Berührungsstelle zweier Stoffe reicht diese Annahme nicht hin, sondern dazu ist eine andere Annahme nothwendig, nämlich die: daß die Wärme selbst bei der Bildung und Erhaltung der elektrischen Differenz an der Berührungsstelle wirksam ist, indem die Molecular-Bewegung, welche wir Wärme nennen, die Elektricität von dem einen Stoffe zum andern zu treiben strebt, und nur durch die entgegenwirkende Kraft der beiden dadurch gebildeten Schichten, wenn diese eine gewisse Dichtigkeit erreicht haben, daran verhindert werden kann.« Nimmt man nun an, daß diese Hypothese richtig sey, so können auch, wie Hr. Clausius gezeigt, die Peltier'schen Phänomene erklärt werden; wenn dagegen die Gültigkeit der Hypothese in Zweifel gezogen werden kann, bleiben dieselben unerklärt. Um den Zusammenhang der Peltier'schen Phänomene mit den elektromotorischen Kräften auf den Contactflächen darzulegen, habe ich es für nothwendig erachtet, nicht von irgend einer Art Annahme, sondern nur von reinen Thatsachen und anerkannten Verhältnissen auszugehen.

kann unmöglich verschwinden, ohne dafs sie entweder eine äufsere oder eine innere mechanische Arbeit verrichtet, welche dann das *mechanische Aequivalent* der verschwundenen Wärme ist, oder dafs sie in eine andere Art von Bewegung übergeht. Die mechanische Arbeit, welche auf der Contact-Stelle als Aequivalent für die verschwundene Wärme aufkommen sollte, würde nicht in etwas anderem, als in einer vermehrten Disgregation bestehen können; aber es giebt keine Gründe, die dafür sprechen, dafs eine solche Veränderung stattfindet. Vielmehr hat man gültige Gegenbeweise dafür, dafs keine Veränderung in der Disgregation entsteht. Die thermo-elektrische Kraft beim Contact zweier verschiedenen Metalle ist ihrer Gröfse nach in hohem Grade von dem Molecular-Zustande der Metalle abhängig. Erleidet dieser Zustand irgend eine Veränderung, wie z. B. durch Ausdehnung oder Zusammenpressung usw., so wird auch die elektromotorische Kraft verändert. Nun wissen wir, dafs, wenn man die eine Löthstelle eines thermo-elektrischen Ringes erwärmt, bei einer bestimmten Temperatur-Differenz zwischen den Löthstellen ein Strom von einer gewissen Gröfse entsteht, welcher sich so lange constant erhält, als die Temperaturen der Löthstellen unverändert bleiben. Wenn nun die Metalle an der wärmeren Contact-Stelle, wo Wärme absorbiert wird, eine Molecular-Veränderung erlitten, so würde der Strom dieser Molecular-Veränderung halber keine constante Gröfse beibehalten können. Da letzteres jedoch der Fall ist, so kann daselbst keine sichtbare Molecular-Veränderung stattfinden. Deshalb mufs man, um eine genügende Erklärung des Verschwindens der Wärme zu geben, annehmen, dafs dieselbe in eine andere Bewegungsform übergegangen sey, und von allen solchen, die wir kennen, ist die Elektricität die einzige, welche hier in Betracht kommen kann.

Die Beweisführung, welche ich in dem citirten Aufsatze über das Vorhandenseyn einer elektromotorischen Kraft beim Contact der Metalle gegeben, gründet sich nicht auf irgend eine hypothetische Annahme, sondern auf experi-

mente  
resulta  
schen  
Erklä  
tig se  
in El  
welch  
ersch  
welch  
Wär  
gung  
Wär  
hand  
entst  
so z  
tack  
wen  
Stro  
nähe  
stro  
  
pern  
sind  
kein  
Es  
Met  
eine  
und  
Ber  
Kra  
den  
ger  
den  
var  
Ni

mentell dargelegte factische Verhältnisse. Das erlangte Endresultat, nämlich das Vorhandenseyn einer elektromotorischen Kraft auf der Contact-Stelle, als die einzig mögliche Erklärung der Peltier'schen Phänomene, muß also richtig seyn. Diese elektromotorische Kraft verwandelt Wärme in Elektrizität, sie ist also eine transformatorische Kraft, welche eine Bewegungsform in eine andere verwandelt. Sie erschafft keineswegs eine elektrische Bewegung aus Nichts, welches eine Unmöglichkeit wäre, sondern sie verwandelt Wärme in Elektrizität. Die entstandene elektrische Bewegung ist das mechanische Aequivalent der verschwundenen Wärme. Wäre keine Wärme auf der Contact-Stelle vorhanden, so könnte daselbst auch kein galvanischer Strom entstehen, da in diesem Falle das Material fehlte, woraus so zu sagen Elektrizität bereitet werden konnte. Die Contactkraft gleicht in diesem Falle der Inductionskraft, welche, wenn man einen geschlossenen Leiter einem galvanischen Strome nähert, die mechanische Arbeit, die zu dieser Annäherung verwandt wird, in einen galvanischen Inductionstrom verwandelt.

Man hat behauptet <sup>1)</sup>, daß der Contact zwischen Körpern, die in Beziehung zu einander chemisch indifferent sind, nur einen *augenblicklichen* galvanischen Strom, aber keinen solchen von einer längern Dauer verursachen könne. Es ist anzunehmen, heißt es, daß bei Annäherung zweier Metalle die Partikel gegenseitig attrahirt werden, sich mit einer gewissen Geschwindigkeit gegen einander bewegen, und zuletzt diese Geschwindigkeit verlieren, sobald sie in Berührung kommen. Die hierbei verlorengehende lebendige Kraft könne in eine elektrische Vertheilung umgesetzt werden, aber es sey klar, daß ein solcher Strom nur eine augenblickliche Dauer haben könne. Sobald die Partikel nach dem Zusammenstoßen in Ruhe gekommen, könne kein galvanischer Strom mehr entstehen, weil dieser nicht aus Nichts geschaffen werden kann. Wenn dagegen die Kör-

1) Wiedemann. Die Lehre vom Galvanismus und Erd-Magnetismus. Th. 2, S. 349. Prof. Helmholtz: Erhaltung der Kraft.

per chemisch auf einander einwirken, so bilden die Partikel nach dem Zusammenstoßen eine chemische Vereinigung, neue Partikel werden attrahirt und verlieren ihre erworbene lebendige Kraft, und auf diese Weise fände sich hinlänglich Material zur Bildung eines galvanischen Stromes, so lange die chemische Thätigkeit fortdauert. Wäre die lebendige Kraft, die beim gegenseitigen Annähern der Partikel bei ihrem Zusammenstoßen verloren geht, das einzige Material, woraus ein galvanischer Strom geschaffen werden könnte, so wäre der nun dargestellte Beweis vollkommen richtig, und es würde durchaus unmöglich seyn, daß der Contact von chemisch indifferenten Körpern einen galvanischen Strom von längerer Dauer hervorbringen könnte. Aber das Material für die galvanische Strombildung wird nicht durch die beim Zusammenstoßen der Partikel verlorene lebendige Kraft geschaffen. Die Erklärung der Peltier'schen Versuche ergibt, daß es Wärme ist, die in Elektrizität verwandelt wird. Deshalb ist die eben angeführte Behauptung hinsichtlich des Vorhandenseyns einer elektromotorischen Kraft beim Contact zwischen chemisch indifferenten Körpern nicht beweisend.

Es ist erwiesen, daß bei gleicher Stromstärke die bei den Peltier'schen Versuchen absorbirten und producirten Wärmemengen proportional den auf den Contact-Stellen befindlichen elektromotorischen Kräften sind. Folglich erhält man durch Messung dieser Wärmemengen ein relatives Maas für die in Frage stehenden elektromotorischen Kräfte. Nachfolgend werde ich meine Versuche darlegen, die elektromotorischen Kräfte beim Contact zwischen Metallen experimentell zu messen. Die Untersuchung, die ich zur Aufklärung dieses Gegenstandes schon ausgeführt und bekannt gemacht habe<sup>1)</sup>, darf nur als eine vorbereitende betrachtet werden. Aufser daß die angewandte Untersuchungsmethode nicht empfindlich genug war, um die geringsten elektromotorischen Kräfte zu messen, fand sich auch eine

1) *Oefversigt af K. V. Ak. Förhandl. för 1870, p. 3. Pogg. Ann. Bd. 140, S. 435.*

oder die andere Anordnung dabei, die zur Erhaltung vollkommen genauer und zuverlässiger Resultate nicht als zweckmäßig angesehen werden konnte. Diese Unvollkommenheiten habe ich bei nachfolgenden Versuchen nach bestem Vermögen aus dem Wege zu räumen gesucht <sup>1)</sup>).

## §. 2.

Wenn ein galvanischer Strom einen aus zwei verschiedenen Metallen zusammengesetzten Draht durchläuft, so entstehen zwei von einander unabhängige Wärme-Quellen: erstens bildet sich im Drahte in Folge des Widerstandes eine Wärmemenge, welche proportional ist dem Widerstande und dem Quadrate der Stromstärke, und zweitens ent-

- 1) Ueber den fraglichen Gegenstand hat Hr. Le Roux eine verdienstvolle Untersuchung ausgeführt, welche in *»Ann. de chimie et de physique«* p. 4, T. X publicirt ist; aber seine Untersuchungs-Methode ist von Anfang bis zu Ende von der von mir angewandten völlig verschieden. Hr. Le Roux benutzte nämlich zum Messen der Peltier'schen Wärmemengen zwei gleiche mit Wasser gefüllte Calorimeter, welche neben einander gestellt wurden. Bei Untersuchung zweier Metalle, z. B. Kupfer und Wismuth, wurde in jedes der Calorimeter eine Contactstelle niedergesetzt und der galvanische Strom so hindurchgelassen, daß er in dem einen Calorimeter vom Kupfer zum Wismuth und in dem andern umgekehrt gieng. Folglich wurde das Wasser in dem einen Calorimeter mehr erwärmt, als in dem andern, und der mit einem gewöhnlichen Thermometer gemessene Unterschied zwischen beiden Temperaturen gab das Maas für die gesuchten Wärmemengen. Diese Methode führt den Vortheil mit sich, daß man die fraglichen Wärmemengen in den gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausmessen kann, aber sie ist bei weitem nicht so empfindlich als die von mir angewandte. Für die Combination Wismuth-Kupfer erhielt Hr. Le Roux einen Temperatur-Unterschied von 1,70 Graden. Bei einer Combination, bei welcher die Absorption oder Production der Wärme auf den Contactstellen ein Fünftel oder Hundertstel der genannten ist, könnte also der ganze Temperatur-Unterschied, der mit einem Quecksilber-Thermometer gemessen werden sollte, nicht auf mehr als einige Hunderttheile von Graden steigen. Die Messung eines solchen Temperatur-Unterschiedes mit einem in Zehnteln des Grades getheilten Thermometer kann nicht besonders genau werden. Diefs ist zum Theil auch wohl die Ursache der Verschiedenheiten, die sich zwischen den vom Hrn. Le Roux und mir gefundenen Resultaten zeigen.

steht auf der Contact-Stelle eine Production oder Absorption von Wärme, welche proportional ist der elektromotorischen Kraft der Contact-Stelle und der Stromstärke. Die erste Wärmequelle ist im Allgemeinen, besonders für die Metalldrähte, welche einen grossen Leitungs-Widerstand haben, bedeutend stärker als die letztere, und nimmt überdies schneller mit der Stromstärke zu. Wenn also die Stromstärke während eines Versuches variirt, würde es leicht geschehen können, daß die Veränderungen in der Wärmemenge, die der Widerstand hervorbringt, grösser sind als die Wärmemenge, die gemessen werden soll, und das folglich das Resultat unsicher würde. Für die Genauigkeit der Messungen ist es deshalb von grosser Wichtigkeit, daß der Apparat so eingerichtet sey, daß die Ausschläge durchaus unabhängig von der erstgenannten Wärmequelle sind und nur ein Maass für die Grösse der letzteren abgeben. Nach welchen Principien der Apparat auch gebaut, und wie er übrigens eingerichtet seyn mag, ist es überdies nothwendig, daß die Ausschläge so wenig wie möglich von fremden Temperatur-Einflüssen, als z. B. Veränderungen in der Temperatur der Luft im Arbeits-Lokale usw. abhängig sind; eine Bedingung, die schwer zu erfüllen ist, weil die Empfindlichkeit des Apparates so gross seyn muß, daß er die allergeringsten Temperaturveränderungen anzugeben vermag. Sollte man sich nicht völlig unabhängig von fremden Temperatur-Einflüssen machen können, ist es also nothwendig, die Versuche so anzuordnen, daß diese Einflüsse eliminirt werden können. Es gilt hier, die auf den Contact-Stellen producirt oder absorbirt Wärmemengen zu messen, nicht alleinig die daselbst entstandenen Temperatur-Variationen. Um mit Hülfe der letzteren die ersteren zu finden, ist unter gewöhnlichen Verhältnissen die Kenntniss der Wärme-Capacität des Körpers, in welchen die Temperatur-Veränderungen vor sich gehen, erforderlich. Inzwischen würde ein Versuch die Wärme-Capacität der untersuchten Metalle durch Messungen zu bestimmen, umständlich seyn und schwerlich zu vollkommen sicheren Resultaten führen

können. Deshalb müssen die Versuche lieber so angeordnet werden, daß die Verschiedenheit in der Wärme-Capacität der untersuchten Metalle keinen bemerkbaren Einfluß auf die Resultate ausübt.

Um diesen Forderungen, soviel nur immer möglich zu genügen, habe ich mir eine Art Luft-Thermometer von folgender eigenthümlichen Beschaffenheit construiert:

Fig. 1 Taf. IV stellt den Apparat von oben und Fig. 2 von der Seite gesehen vor; *a* und *b* sind zwei völlig gleiche Cylinder von dünnem Kupferblech, 125<sup>mm</sup> lang und 80<sup>mm</sup> im Diam., und auf der äußeren Fläche versilbert. In der Mitte der runden Endflächen sind Messingröhren *c*, *c'* festgelöthet. Durch diese Röhren, welche einander gerade gegenüber und winkelrecht gegen die Endflächen sitzen, werden die Drähte, womit die Versuche angestellt werden sollen, so gezogen, daß die Löthstelle ihren Platz ungefähr in der Mitte der Cylinder bekommt. Beide Cylinder werden von einem Mahagoni-Brette (*dd*) getragen, welches zu diesem Zwecke an beiden Enden gabelförmig ausgeschnitten ist, so daß die Cylinder Platz zwischen den Schenkeln bekommen, auf denen die Röhren (*cc*, *c'c'*) ruhen und befestigt werden. Das Brett *dd* kann um die in seiner Mitte befindliche horizontale Axe *e* gedreht und dadurch unter verschiedenen Winkeln gegen den Horizont gestellt werden. Die Neigung des Brettes gegen die Horizontalebene wird auf der Grad-Scheibe abgelesen, vermittelt welcher das Brett auch in einer bestimmten Lage befestigt werden kann. In der einen Endfläche jedes Kupfer-Cylinders ist bei *h* und *h'* eine Messingröhre befestigt. Diese Röhren gehen anfangs winkelrecht gegen die Endfläche, sind dann in einen rechten Winkel gebogen, so daß sie parallel mit denselben laufen, und darnach wieder aufwärts gebogen, wie man in Fig. 1 sehen kann. Diese Messingröhren werden durch die Glasröhre *k* mit einander in Verbindung gesetzt, deren beide Enden aufwärts gebogen sind, so daß sie auf die Enden der beiden Messingröhren passen. Die Glasröhre wird mit den Messingröhren mittelst Kautschukschläuche ver-

einigt, welche so dicht zugebunden werden, daß die Vereinigung luftdicht wird. In dem Theil der beiden Messingröhren, der parallel mit den Endflächen der Cylinder läuft, sind Messing-Hähne ( $m, m$ ) eingesetzt, die luftdicht eingeschliffen und T förmig durchbohrt sind. In jeder Röhre ist winkeltrecht gegen deren Längsrichtung ein Kanal so gebohrt, daß dieser dem Kanale des Hahnes gerade gegenüber steht. Hierdurch ist es klar, daß man, wenn man dem Hahne eine passende Lage giebt, die Glasröhre in Communication mit dem Kupfer-Cylinder setzen und sie beide von der äußeren Luft absperrern, oder den Kupfercylinder zuschließen und die Glasröhre mit der Luft verbinden, die letztere zuschließen und die erstere öffnen, oder endlich die Glasröhre, den Cylinder und die äußere Luft zu gleicher Zeit verbinden kann. Die Glasröhre, welche einen inneren Durchmesser von  $2,5^{\text{mm}}$  hat, liegt auf einer auf dem Mahagonibrette befestigten Messingscale, welche in Millimetern getheilt ist. Um die Kupfer-Cylinder vor den Temperatur-Variationen der Luft im Arbeitszimmer zu schützen, sind beide von allen Seiten mit einem Mantel  $g, g'$  von Zinkblech umgeben. Diese Mäntel haben doppelte Wände, und jeder faßt  $5,8$  Kilogrm. Wasser. Ihr innerer Durchmesser ist  $140^{\text{mm}}$ , so daß, da der Durchmesser des Kupfer-Cylinders  $80$  beträgt, der ringförmige, luftgefüllte Raum zwischen denselben  $30^{\text{mm}}$  dick ist. Um die Mäntel leicht fortnehmen und wieder an ihren Platz setzen zu können, sind sie in vier Theile getheilt, die genau gegen einander passen. In Fig. 1 sind die obere Hälfte der Mäntel und die beiden Enddeckel fortgenommen und in Fig. 2 ist dies nur mit den letzteren der Fall. Beide Mäntel sind sowohl ihrer Größe als ihrer Form nach einander völlig gleich; ihre äußeren Flächen sowohl wie die gegen die Kupfer-Cylinder gewandten sind polirt und dann gefirnist, um nicht so leicht oxydirt zu werden. In den Mänteln sind Löcher für den Durchgang der obengenannten Messingröhren gelassen, ebenso für die Messingstangen, mit denen die Hähne ge-

dreh  
wer

Drä  
eing  
der  
Löc  
Drä  
eben  
Drä  
Cyl  
Röh  
setz  
daß  
eins  
Dra  
von  
voll  
sch  
Vor  
luft  
den  
daß  
röh  
wer  
Mis  
an  
wer  
Gla  
dies  
dre  
mer  
lop  
die  
ein  
Eh  
die

dreht werden, und für die Metalldrähte, die untersucht werden sollten.

In die Messingröhren *cc*, durch welche die Versuchsdrähte gingen, waren kleine hölzerne durchbohrte Teller eingesetzt und so weit hineingeschoben, daß sie sich in der Nähe der Kupfer-Cylinder-Böden befanden. Die Löcher in diesen Tellern waren nicht größer, als daß die Drähte, die zur Untersuchung eingesetzt waren, nur so eben hindurch gingen. Der Zweck dieser Teller war, die Drähte zu hindern in leitende Verbindung mit dem Kupfer-Cylinder zu kommen, und überdies eine Art Boden in den Röhren zu bilden. Damit es luftdicht ringsum die eingesetzten Metalldrähte wäre, wurde auf die Art verfahren, daß man zuerst einen kleinen baumwollenen Propfen hineinschob, ihn bis an den durchbohrten Holzteller um den Draht feststampfte, und dann eine geschmolzene Mischung von Wachs und Kolophonium darauf goß, bis die Röhre voll wurde. Der baumwollene Propfen hinderte die geschmolzene Mischung in den Kupfer-Cylinder zu fließen. Von allen Mitteln die ich versuchte, um es um den Draht luftdicht zu bekommen, war dieses das beste. Es ist bei den angestellten Versuchen kein einziges Mal eingetroffen, daß dieser Zweck nicht erreicht wurde. Ehe ich die Glasröhre mit den beiden Messingröhren vereinigte, wurde eine wenige Centimeter lange Säule (Index) von einer Spiritus-Mischung in dieselbe hineingeführt. Dieser Index konnte an eine passende Stelle in der Glasröhre gebracht werden, wenn man durch die beiden Hähne die beiden Enden der Glasröhre in Verbindung mit der äußeren Luft setzte und dieselbe neigte, indem man den Apparat um die Zapfen *e* drehte. Vor dem Anfang jeder Versuchs-Reihe wurde immer nachgesehen, ob die Mischungen von Wachs und Kolophonium in den Röhren *cc'*, und die Kautschuk-Schläuche, die die Enden der Glasröhren mit den Messingröhren vereinigten, luftdicht wären. Dieses geschah auf folgende Art: Ehe die Glasröhre auf ihren Platz gesetzt war, wurde erst die eine und dann die andere der beiden Messingröhren

mittelst eines Kautschuk-Schlauches mit einem Manometer vereinigt, das aus einer aufrechtstehenden, gebogenen und zum Theil mit Wasser gefüllten Glasröhre bestand. Nun wurde die Höhe der Wassersäule in der offenen Röhre um einige Centimeter vermehrt oder vermindert, so daß der Luftdruck in dem Kupfer-Cylinder etwas größer oder geringer als der der äußeren Luft wurde. Verblieb nun die Höhe der Wassersäule während einer längern Zeit unverändert, so war dieß ein Beweis, daß der Cylinder luftdicht war. Die Verbindungen zwischen der Glasröhre und den beiden Messingröhren wurde dagegen auf die Weise geprüft, daß das eine Ende der Glasröhre durch den Hahn von dem Kupfer-Cylinder und der äußeren Luft abgesperrt wurde, wogegen das andere Ende der Glasröhre mittelst des andern Hahnes in Verbindung mit der äußern Luft gesetzt wurde. Wenn nun die Glasröhre geneigt wurde, und der Index während einiger Zeit unbeweglich blieb, so war die Verbindung luftdicht. Auf gleiche Weise wurde auch die Verbindung in dem andern Ende der Glasröhre geprüft.

Wir denken uns nun, daß ein Metalldraht, aus zwei Metallen *A* und *B* zusammengelöthet, in den einen Cylinder, und ein eben solcher Draht von gleichen Metallen und gleicher Dicke in den andern eingesetzt sey, daß die Glasröhre luftdicht auf ihrem Platze liege, und daß auch die Röhren *cc'* luftdicht verschlossen seyen. Wenn nun ein und derselbe galvanische Strom die Drähte in den beiden Cylindern durchläuft, z. B. von dem Metalle *A* zu *B*, so entwickelt sich gleichviel Wärme in beiden Cylindern. Folglich verbleibt der Index in der Glasröhre in Ruhe. Es ist klar, daß dieß auch geschehen muß, wenn die Stromstärke variirt, und daß folglich die Wärme-Entwicklung, die vom Strome durch den Widerstand der Drähte verursacht wird, keinen Einfluß auf die Bewegung des Index hat. Wenn dagegen die Drähte so mit einander verbunden sind, daß der Strom in dem einen Cylinder auf der Contactstelle von *A* zu *B*, und in dem andern von *B* zu *A* geht, so ent-

steh  
der  
bei  
dex  
in w  
Bew  
sovi  
rühr  
St  
acht  
dess  
trat  
Inde  
die  
Ber  
groß  
vom  
verl  
der  
der  
soll  
wer

im  
auf  
lind  
groß  
Wa  
den  
find  
beit  
sie  
jede  
tet  
eine  
verh  
Po

steht auf der einen Contactstelle eine Erwärmung und auf der andern eine Abkühlung. Die Wärme-Entwicklung in beiden Cylindern ist dann nicht mehr gleich, und der Index muß sich deshalb gegen den Cylinder hinbewegen, in welchem die Wärme-Entwicklung die geringste ist. Diese Bewegung dauert so lange fort, bis jeder Cylinder ebensoviel erwärmt ist, als er durch die Ausstrahlung und Berührung mit der umgebenden Luft abgekühlt wird. Nach  $\frac{3}{4}$  Stunden kann keine Bewegung des Index mehr beobachtet werden. Mit dem weniger empfindlichen Apparate, dessen ich mich bei meiner früheren Untersuchung bediente, trat dies nach einer viel kürzeren Zeit ein. Wenn der Index in Ruhe gekommen, ist also die Wärmemenge, welche die Luft im Kupfer-Cylinder durch die Ausstrahlung und Berührung des letzteren mit der äußeren Luft verliert, gleich groß mit der Wärmemenge, welche die Luft im Cylinder vom Drahte erhält. Der Unterschied zwischen den Wärmeverlusten der beiden Cylinder ist also dem Unterschiede der Wärme-Produktionen der beiden Drähte gleich, und der erstere Unterschied kann, wie sogleich bewiesen werden soll, aus der Größe der Bewegung des Index berechnet werden.

Wenn eine Veränderung in der Temperatur der Luft im Arbeitszimmer stattfindet, kann dieselbe keinen Einfluss auf die Bewegung des Index ausüben. Die beiden Kupfercylinder sind einander vollkommen gleich, sie sind von gleich großen und gleich geformten Mänteln, worin sich gleich viel Wasser befindet, umgeben und überdies muß bemerkt werden, daß sie sich in kurzem Abstände von einander befinden. Eine plötzliche Temperatur-Veränderung im Arbeitszimmer wirkt langsam auf die Kupfercylinder ein, weil sie erst die bedeutende Wassermasse, 5,8 Kilogramme, die jeder Mantel enthält, durchdringen muß. Dessen ungeachtet zeigte es sich bei den Versuchen doch, daß der Index eine eigene Bewegung hatte, die nicht von den Temperaturverhältnissen auf den Löthstellen abhängig war. Er bewegte

sich nämlich langsam und ziemlich regelmässig von dem einen Cylinder zum anderen, und diese Bewegung wurde vermindert oder hörte erst auf, nachdem der Strom während 5 bis 6 Stunden in ununterbrochenem Gange war. Wenn ein starker Strom einige Stunden durch die Drähte gegangen, und darauf ein schwächerer Strom angewandt wurde, so geschah diese eigenthümliche Bewegung nach der entgegengesetzten Seite hin. Erst nachdem schon die meisten Versuche angestellt waren, glückte es mir, die Ursache dieser Bewegung des Indexes aufzufinden. Der eine Zinkcylinder war nämlich inwendig durch die Einwirkung des Wassers auf das Zink mit einer sehr dichten und dicken Schicht von Zinkoxydhydrat überzogen worden, und diese Bekleidung, als im hohen Grade nicht leitend für die Wärme, verhinderte diese letztere von dem ringförmigen Raume um den Kupfercylinder zur Wassermasse überzugehen, in Folge dessen sich die Temperatur in der Umgebung des Kupfercylinders erhöhte, und so in demselben eine beständig steigende Temperatur verursachte. Nachdem die Zinkmäntel geöffnet und inwendig gereinigt worden, verschwand dieses Uebel größtentheils. Diefs beweiset, wie nothwendig es ist, dafs die Mäntel in jeder Beziehung gleich seyen. Am besten ist es, wenn sie inwendig mit einem Metallüberzuge, der sich nicht verändert, bekleidet werden. Was die äufsern Flächen betrifft, ist es natürlich leicht, dieselbe gleich zu halten.

Inzwischen war es doch möglich, die fragliche Bewegung des Indexes durch Elimination unschädlich zu machen. Es geschah nämlich, dafs derselbe sich während mehrer Stunden beständig und mit wenig veränderter Schnelligkeit nach derselben Seite hinbewegte. Ueberdies zeigten die Versuche, dafs die Bewegung des Indexes, welche durch die verschiedene Temperatur auf den Löthstellen verursacht wurde, nach einer Zeit von  $\frac{3}{4}$  Stunden aufgehört hatte. Mit Rücksicht auf diese Umstände wurden die Versuche immer auf folgende Art bewerkstelligt: Nachdem der Strom in Gang gesetzt war, wurde  $\frac{3}{4}$  Stunden gewartet und dann die Lage

des Index  
Strom  
nach d  
Verlau  
sen bei  
wurde  
eine n  
nächst  
lich wu  
Ausschl  
nach d  
das Mit  
Mittel  
ten Au  
ein Re  
eigenem  
währen  
portion  
wöhnlic  
cheres  
hiedurch

Die  
stimmen  
Kupfer  
2,5mm  
von ein  
cylinder  
dafs m  
befestig  
müfste  
geschlo

wobei  
für ein  
zahl de

des Indexes auf der Scale abgelesen. Darauf wurde der Strom umgewandt, in Folge dessen der Index anfang, sich nach der entgegengesetzten Seite zu bewegen, und nach Verlauf von  $\frac{3}{4}$  Stunden die neue Lage abgelesen. Von diesen beiden Ablesungen erhielt man den Ausschlag *a*. Dann wurde der Strom abermals umgewandt und nach  $\frac{3}{4}$  Stunden eine neue Ablesung vorgenommen; von dieser und der nächst vorhergehenden erhielt man den Ausschlag *b*. Endlich wurde der Strom von neuem umgewandt, und der dritte Ausschlag *c* berechnet, bei welchem letzteren der Index nach derselben Seite wie bei dem ersten ging. Wenn nun das Mittel von *a* und *c*, und darauf das Mittel von diesem Mittel und *b* genommen wird, so erhält man den gesuchten Ausschlag. Es ist klar, daß diese Art zu verfahren ein Resultat giebt, welches durchaus unabhängig von der eigenen Bewegung des Indexes ist, sobald diese Bewegung während der Beobachtungszeit constant ist, oder sich proportional der Zeit verändert. Auf diese Art wurden gewöhnlich mehrere Bestimmungen gemacht, um ein desto sicheres Resultat zu erhalten; jedoch kostete die Untersuchung hiedurch viel Zeit und ging sehr langsam vorwärts.

Die Empfindlichkeit des Apparates ist sehr leicht zu bestimmen. Aus den oben angegebenen Dimensionen der Kupfercylinder folgt, da der Durchmesser der Glasröhre 2,5<sup>mm</sup> war, daß das Volumen der letzteren für eine Länge von einem Millimeter sich zu dem Volumen jedes Kupfercylinders verhält wie 1 zu 128000. Wenn man sich dächte, daß man nur einen Kupfercylinder hätte, und die daran befestigte Index-Röhre in der freien Luft ausmündete, so müßte bei einer Temperatur-Veränderung  $=t$  in der eingeschlossenen Luft der Index sich so bewegen, daß

$$mv = 0,00366 t \cdot V,$$

wobei *V* das Volum des Cylinders und *v* das der Röhre für eine Länge von einem Millimeter ist, sowie *m* die Anzahl der Scalen-Theile, die der Index sich bewegt.

Wird  $\frac{v}{V} = \beta = \frac{1}{128000}$  gesetzt, so erhält man  $m\beta = 0,00366t$ . Dieses gilt natürlich nur, so lange der Luftdruck constant bleibt. Ist nun der Kupfercylinder mit einem andern solchen von gleichem Volumen verbunden, wie bei den Versuchen wirklich der Fall war, so hat man, wenn  $H$  den Druck *vor* und  $h$  den *nach* der Temperatur-Veränderung  $t$  bedeutet

$$V(1 + 0,00366t) \frac{H}{h} - V = mv = m\beta V.$$

Weil die Kupfercylinder gleich groß sind und die Temperatur sich in dem einen eben soviel vermindert, als in dem andern vermehrt, wenn der Strom umgewandt wird, so hat man außerdem:

$$h = \frac{H(1 - 0,00366t)}{1 - m\beta}.$$

Wenn dieser Werth von  $h$  in die vorhergehende Gleichung eingesetzt wird, so hat man:

$$0,00366t = m\beta.$$

Der Ausschlag, welcher sich bei den combinirten Cylindern ergibt, wird also eben so groß, wie wenn nur *ein* Cylinder angewandt würde, und die Index-Röhre in der freien Luft ausmündete, während der Luftdruck constant wäre.

Macht man  $m = 1$ , so erhält man  $t = 0,002134^\circ \text{C}$ . Zu einem Ausschlage von einem Scalentheile wird also im Cylinder eine Temperatur-Veränderung von etwa 0,002 Grad erfordert. Aber es ist klar, daß wenn dieser Ausschlag bei der genannten Temperatur-Veränderung erhalten werden soll, der Index nicht durch Reibung gegen die Wände der Röhre, Adhäsion usw. in seiner Bewegung gehindert werden darf. Es war deshalb nöthig, sich davon zu überzeugen, daß der Index in dieser Hinsicht vollkommen frei sey, es würde dann nach dem Vorhergehenden ein Ueberdruck von  $\frac{1}{128000}$  einer Atmosphäre auf der einen Seite des Index hinreichend seyn, um denselben einen Scalentheile fortzubewegen. Dieses entspricht einem Ueberdrucke von 0,4 Milligramm auf

der ein  
schung  
der ein  
bewies  
Centim  
der An  
0,9 au  
kel su  
mufs,  
Ueber  
erhalte  
Die V  
gungsv  
Bruch  
deshal  
dex w  
Grade  
besond  
dex ei  
bedurft  
wenn  
anfang  
also u  
die ge

Di  
lich m  
dern  
peratu  
die A  
gender  
Luft  
Grade  
zweisc  
Temp  
gering

der einen Seite des Index. Dafs ein aus einer Spiritusmischung bestehender Index sich bei diesem Ueberdrucke auf der einen Seite wirklich bewegte, wurde auf folgende Art bewiesen: Der Versuch wurde mit einem Index von zwei Centimeter Länge angestellt. Dessen Gewicht betrug bei der Annahme, dafs das specifische Gewicht der Mischung 0,9 ausmachte, 88 Milligramm. Wenn man nun den Winkel sucht, den die Röhre mit der Horizontalebene bilden mufs, damit der Index durch sein eigenes Gewicht einen Ueberdruck der gegebenen Gröfse in der einen Richtung erhalte, so hat man offenbar:  $88 \sin x = 0,4$ ; also  $x = 15,5$  Mn. Die Versuche zeigten, dafs der Index sich bei einem Neigungswinkel zu bewegen anfang, der nur einen geringen Bruchtheil von dem berechneten ausmachte. Man kann deshalb annehmen, dafs der Apparat mit einem solchen Index wenigstens die Hälfte von dem Tausendtheile eines Grades deutlich angab, und diese Empfindlichkeit fand, wie besondere Versuche erwiesen, auch statt, wenn der Index eine Länge von mehreren Centimetern hatte. Dagegen bedurfte es eines Neigungswinkels von mehreren Graden, wenn ein Index von derselben Länge aus Schwefelsäure anfangen sollte sich zu bewegen. Diese Flüssigkeit war also unbrauchbar. Bei allen folgenden Versuchen wurde die genannte Spiritus-Mischung zum Index angewandt.

### §. 3.

Die Abkühlung eines Körpers in der Luft ist bekanntlich nicht proportional dem Temperatur-Ueberschufs, sondern nimmt schneller zu als dieser. Nur wenn der Temperatur-Ueberschufs gering ist, kann man annehmen, dafs die Abkühlung proportional demselben sey. Bei nachfolgenden Versuchen war der Temperatur - Ueberschufs der Luft in den Kupfercylindern höchstens ein oder zwei Grade über der Temperatur des Zinkmantels und der Luft zwischen diesem und dem Kupfercylinder, und folglich der Temperatur - Ueberschufs in den *Kupfercylindern selbst* noch geringer. Wenn  $A$  die Wärmemenge bedeutet, welche die

Kupfercylinder durch Ausstrahlung und Berührung mit der äußern Luft verlieren,  $\tau$  der Temperatur-Ueberschufs der Kupferwände, und  $a_1$  und  $b_1$  Constanten, so kann man also, ohne Furcht einen Irrthum zu begehen, setzen <sup>1)</sup>:

$$A = a_1 \tau + b_1 \tau^2.$$

Aber  $\tau$  oder der Temperaturüberschufs der Wände der Kupfercylinder ist nicht bekannt. Die Temperatur der in den Kupfercylindern eingeschlossenen Luft ist natürlich am höchsten in der Nähe der Drähte, und am geringsten an den Kupferwänden. Nachdem die Temperatur in Ruhe gekommen, d. h. wenn die Cylinder ebenso viel Wärme verlieren, als von dem durch die Drähte gehenden Strom

1) Die Abkühlungsformel nach Dulong und Petit ist:

$$M a^\theta (a^\tau - 1) + N_1^{1,233},$$

wo  $\theta$  die Temperatur der umgebenden Körper ist,  $\tau$  der Temperatur-Ueberschufs der Kupfercylinder, und  $M$ ,  $N$  und  $a$  Constanten. Wenn ein Grad Cels. zur Einheit genommen wird, so ist nach Dulong und Petit  $a = 1,0077$ ; ist die Einheit geringer, so wird natürlicherweise auch  $a$  geringer. Entwickelt man diesen Ausdruck in einer Reihe, und läßt  $k$  den natürlichen Logarithmus für  $a$  bedeuten, so erhält man:

$$\begin{aligned} a^\theta (a^\tau - 1) &= k \left( 1 + k\theta + \frac{k^2 \theta^2}{2} + \frac{k^3 \theta^3}{2 \cdot 3} + \text{etc.} \right) \tau \\ &+ \frac{k^2}{2} \left( 1 + k\theta + \frac{k^2 \theta^2}{2} + \frac{k^3 \theta^3}{2 \cdot 3} + \text{etc.} \right) \tau^2 \\ &+ \frac{k^3}{2 \cdot 3} \left( 1 + k\theta + \frac{k^2 \theta^2}{2} + \frac{k^3 \theta^3}{2 \cdot 3} + \text{etc.} \right) \tau^3 + \text{etc.}; \end{aligned}$$

oder kürzer:

$$a^\theta (a^\tau - 1) = k B \tau + \frac{k^2 B \tau^2}{2} + \frac{k^3 B \tau^3}{2 \cdot 3} + \text{etc.}$$

Nun ist  $k$  sehr klein; für  $a = 1,0077$  ist dessen Werth 0,00767. Werden 0,001 Grad zur Einheit genommen, so wird, wie leicht gezeigt werden kann,  $k = 0,00000767$  oder ein Tausendtheil vom Werthe des ersten. Die Reihe ist darum stark convergirend für nicht zu große Werthe von  $\tau$ , weshalb die Beibehaltung zweier Glieder eine vollkommen hinreichende Approximation giebt. Da überdies die Variationen in  $\theta$  relativ klein sind, kann man ohne eben einen besondern Fehler zu machen,  $B$  als constant betrachten. Auf diese Art erhält man  $A = a_1 \tau + b_1 \tau^2$ , welche Formel durch passende Werthe der Constanten auch das Glied  $N_1^{1,233}$  einschließen kann.

erzeugt  
tempera  
senen  
aus zw  
Wärme  
gang d  
Temper  
sich ge  
nachde  
erste d  
Veränd  
sache z  
einand  
nannte  
Fall, d

De  
in den  
 $T - t$   
diese  
zen v  
der b  
gewon  
die an  
erhält  
und in  
Const  
hender

$A_1 =$   
und

wo  $a$

AL  
schen  
Strom  
ander  
menge

erzeugt wird, ist  $\tau$  eine bestimmte Function des Mitteltemperatur-Ueberschusses der in den Cylindern eingeschlossenen Luft. Dieser Mitteltemperatur-Ueberschuss besteht aus zwei verschiedenen Theilen, nämlich erstens aus der Wärme, welche in Folge des Widerstandes beim Durchgang des Stroms im Drahte entsteht, und zweitens aus der Temperaturveränderung, welche auf den Contactstellen vor sich geht. Die Mitteltemperatur, welche entstehen mußte, nachdem die Temperatur zur Ruhe gekommen, wenn die erste dieser Ursachen allein wirkte, nennen wir  $T$ , und die Veränderung darin, welche sich in Folge der letzteren Ursache zeigt,  $t$ . Für den Fall, daß beide Wärmequellen einander verstärken, wird also der Ausdruck für den genannten Mitteltemperatur-Ueberschuss  $T+t$  und für den Fall, daß sie einander entgegen wirken,  $T-t$ .

Der Temperaturüberschuss der Kupferwände  $\tau$  ist also in dem einen Falle von  $T+t$  und in dem andern von  $T-t$  eine bestimmte Function. Nehmen wir nun an, daß diese Function in einer Reihe nach den steigenden Potenzen von  $T+t$  entwickelt, und durch die Beibehaltung der beiden ersten Glieder eine hinreichende Genauigkeit gewonnen werde, eine Annahme, deren Berechtigung durch die angestellten Beobachtungen bekräftigt werden muß, so erhält man in dem einen Falle  $\tau = \gamma(T+t) + \delta(T+t)^2$  und in dem andern  $\tau = \gamma(T-t) + \delta(T-t)^2$ ; wo  $\gamma$  und  $\delta$  Constanten sind. Werden diese Werthe von  $\tau$  in vorstehenden Ausdruck für  $A$  gesetzt, so erhält man:

$$A_i = a(T+t) + b(T+t)^2; \quad A_{ii} = a(T-t) + b(T-t)^2 \quad (1)$$

und

$$A_i - A_{ii} = 2at + 4bTt \quad (2),$$

wo  $a$  und  $b$  neue Constanten sind.

Aber  $A_i - A_{ii}$  ist nichts anders als der Unterschied zwischen den Wärmemengen, die producirt werden, wenn der Strom zuerst in der einen Richtung und darnach in der andern geht, d. h. mit anderen Worten zweimal die Wärmemenge  $W$ , welche auf der Contactstelle producirt oder ab-

sorbirt wird, und eben diese Wärmemenge ist es, welche durch die Beobachtung gesucht wird.

Man hat also

$$W = at + 2bTt \quad (3).$$

$T$  ward bei den Versuchen nicht gemessen und ist deshalb unbekannt; was dagegen  $t$  betrifft, so erhält man diese Quantität direct durch die Bewegung des Indexes, wenn der Strom zuerst in der einen und hernach in der andern Richtung ging.  $T$  ist, wie oben gesagt wurde, der Temperaturüberschuss, der in der in den Kupfercylindern eingeschlossenen Luft entstände, nachdem die Temperatur in Ruhe gekommen, wenn der Strom den zusammengelötheten Draht durchlief, ohne dafs eine Wärmeveränderung auf der Contactstelle hervorgebracht würde. Wenn nun  $m$  eine Constante bedeutet, proportional dem Widerstande in dem zusammengelötheten Drahte, so ist die vom Strome  $s$  entwickelte Wärmemenge gleich  $ms^2$ . Man hat also in Uebereinstimmung mit der Gleichung (1)

$$ms^2 = aT + bT^2 \quad (4).$$

Wenn nun der Werth von  $T$  aus der Gleichung (4) in die Gleichung (3) gesetzt wird, und man zugleich erwägt, dafs  $W$  proportional der Stromstärke ist, und deshalb durch  $ns$  ausgedrückt werden kann, wobei  $n$  ein constanter Factor ist, so erhält man:

$$\frac{ns}{2b} = \sqrt{\frac{ms^2}{b} + \frac{a^2}{4b^3}} \cdot t.$$

Wenn diese Gleichung reducirt und dabei  $\frac{n}{a}$  für  $\alpha$  und  $\frac{4bm}{a^2}$  für  $\beta$  gesetzt wird, so erhält man endlich:

$$\alpha s = t \cdot \sqrt{\beta s^2 + 1} \quad (5).$$

In dieser Gleichung ist  $\alpha$  proportional der Wärmemenge, welche beim Durchgange der Einheit der Stromstärke auf der Contactstelle producirt oder absorbirt wird,  $t$  der Ausschlag des Indexes, wenn der Strom von der einen Richtung zur andern übergeht, und  $\beta$  eine Constante, die den Werth verändert, wenn man von einem Drahtpaar zu

einem andern übergeht, und die deshalb für jedes solches aus den Beobachtungen bestimmt werden muß.

Wenn man nun bei zwei verschiedenen Stromstärken  $s$  und  $s_1$  die entsprechenden Werthe von  $t$  und  $t_1$  mißt, so erhält man aus der Gleichung (5)

$$\beta = \frac{(t_1 s + t s_1)(t_1 s - t s_1)}{s^2 \cdot s_1^2 (t + t_1)(t - t_1)} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (6).$$

Mit Hülfe der Gleichungen (5) und (6) sind die nachfolgenden Beobachtungen berechnet.

Wie aus Obenstehendem zu ersehen ist, gründet sich die eben beschriebene Beobachtungsmethode darauf, daß, nachdem die Temperatur stationär geworden, eben so viel Wärme aus dem Cylinder fortgeht als im Drahte erzeugt wird. Dem Principe nach ist die Methode richtig, doch sind die Formeln, nach welchen die fortgehende Wärmemenge berechnet wird, nur approximativ; die Experimente zeigen aber, daß die Approximation vollkommen hinreichend ist. Da die Beobachtungen nach einem Zwischenraume von  $\frac{3}{4}$  Stunden aufeinander folgten, so ging die Untersuchung sehr langsam und kostete viel Zeit. Nachdem fast alle Metall-Combinationen sowohl in elektromotorischer als in thermoelektrischer Hinsicht nach dieser Methode untersucht waren, wollte ich der Controle wegen die elektromotorischen Kräfte noch einmal bestimmen, und verfuhr dabei auf folgende Weise: Der Strom wurde nach einer Viertelstunde umgewandt, eine nicht hinreichende Zeit, um die Temperatur in dem Cylinder in Gleichgewicht zu bringen. Wenn nun alle die Wärme, welche während dieser Zeit im Drahte erzeugt wird, zu der im Cylinder eingeschlossenen Luft ginge, ohne daß ein Theil derselben im Drahte zurückbliebe oder durch die Wände des Cylinders fortginge, so könnte man durch Messungen der Temperaturerhöhung der Luft ein genaues Maass für die erzeugte Wärme erhalten. Aber dieses ist nicht der Fall: ein Theil der Wärme bleibt im Drahte zurück, und ein Theil derselben geht in die Wände des Kupfercylinders über. Die Wärmemenge, welche im Drahte zurückbleibt und dessen

Erwärmung verursacht, ist von der Wärmecapacität des Drahtes abhängig; aber diese Wärmemenge ist im Vergleich zu der, welche in die Kupferwände übergeht, so unbedeutend, daß man sicherlich auf die noch unbedeutendere Verschiedenheit der in den verschiedenen Drähten zurückgebliebenen Wärme keine Rücksicht zu nehmen braucht. Der Theil der erzeugten Wärmemenge, welcher auf diese Art der Luft nicht zu Gute kommt, kann als eine Function der ganzen Temperaturerhöhung der Luft während dieser Zeit angesehen und deshalb approximativ durch die zwei ersten Potenzen derselben ausgedrückt werden. Diefes ist eine Hypothese, die durch die Beobachtungen selbst bestätigt werden muß, wenn sie als richtig angenommen werden soll. Wie nachstehend gezeigt werden wird, gaben die angestellten Beobachtungen diese Bestätigung. Wenn  $\tau$  die Mitteltemperatur-Erhöhung der Luft nach einer Viertelstunde, und  $a_1$  eine Constante ist, kann also die Wärmemenge, welche in der Luft zurückblieb, durch  $a_1 \tau$  ausgedrückt werden, und die Wärmemenge, welche nach Ablauf derselben Zeit im Drahte zurückblieb oder in die Wände des Cylinders überging, durch  $a_2 \tau + b \tau^2$ , wobei  $a_2$  und  $b$  neue Constanten sind. Nennt man also die ganze producirt Wärmemenge  $A_1$ , so hat man folglich  $A_1 = a_1 \tau + b \tau^2$ . Wird nun der Strom umgewandt, so hat man auf gleiche Weise:  $A_2 = a_2 \tau_1 + b \tau_1^2$ . Der Unterschied zwischen beiden oder  $W$  ist die gesuchte Wärmemenge, und diese wird

$$W = a(\tau - \tau_1) + b(\tau - \tau_1)(\tau + \tau_1).$$

Aber  $\tau - \tau_1$  wird durch die Länge des Weges, den der Index während der fraglichen Zeit zurückgelegt, gemessen, und  $\tau + \tau_1$  ist offenbar die Temperatur-Erhöhung, welche durch die im Drahte in Folge des Widerstandes producirt Wärmemenge hervorgebracht wird. Wenn, wie vorher, die erstere  $t$  und die letztere  $T$  genannt wird, hat man folglich

$$W = at + bTt;$$

welche Gleichung dieselbe, wie die vorhin angeführte Gleichung (3) ist. Also auch für den Fall, daß die Beobach-

tung  
könn  
gev  
Con  
von  
ders  
ven  
stan  
kon  
leic  
Ten  
Wi  
län  
lin  
hat  
Vi  
der  
der  
rat  
der  
der  
um  
wä  
Te  
ve  
qu  
rin  
de  
N  
dr  
k  
G  
li  
es  
di  
is

tungen nach einer Zeit von 15 Minuten aufeinander folgen, können die oben angeführten Formeln zur Berechnung angewandt werden, wenn auch mit veränderten Werthen der Constanten.

Da die Beobachtung, wie oben gesagt, nach einer Zeit von 15 Minuten aufeinander folgten, so zeigte es sich besonders bei der Combination Kupfer-Zinn, daß die successiven Ausschläge in der Gröfse bedeutend variirten; ein Umstand, den ich mir im ersten Augenblicke nicht erklären konnte. Bei näherem Nachdenken ist jedoch die Ursache leicht gefunden. Wie schon angeführt wurde, kann die Temperatur nicht in einer Viertelstunde stationär werden. Wir denken uns nun, daß der Strom zuerst während einer längeren Zeit, z. B. während  $\frac{3}{4}$  Stunden oder mehr, die Cylinder mit unveränderter Richtung und Stärke durchlaufen hatte und nachher umgewandt wurde, um späterhin jede Viertelstunde die Richtung zu wechseln. In dem Cylinder, worin die Wärme auf der Contactstelle während der genannten 45 Minuten entwickelt wird, ist die Temperatur in den Kupferwänden vergleichungsweise hoch und deshalb die Abkühlung gröfser als in dem andern Cylinder. Beim Umwenden des Stromes wird die Luft rings um die Contactstelle in dem ersten Cylinder abgekühlt, während die Wand, in Folge der vergleichungsweise hohen Temperatur, die sie noch besitzt, fortwährend viel Wärme verliert, und in dem andern Cylinder wird die Wärmequelle erhöht, während die Abkühlung daselbst relativ geringe ist. Der Index mufs deshalb in der Richtung gegen den ersten Cylinder einen bedeutenden Ausschlag geben. Nach einer Viertelstunde wurde der Strom wieder umgedreht, ehe noch die Wand in dem ersten Cylinder abgekühlt worden und die Wand in dem andern bis zu dem Grade erwärmt werden konnte, welcher den in jedem Cylinder befindlichen Wärmequellen entspricht. Nun kann es beim Fortgange der Beobachtungen leicht geschehen, daß die Temperatur der Wand relativ niedrig in dem Cylinder ist, worin die Contactstelle beim Umwenden des Stromes

anfängt, abgekühlt zu werden, und dafs die Temperatur der Wand in dem andern Cylinder relativ hoch ist. Dann würden die Ausschläge viel geringer werden als in dem erstgenannten Falle. Aus einer einzigen Beobachtung läfst sich also kein sicheres Maafs für die Bewegung des Index erhalten, welches nur durch das Mittel einer gröfseren Anzahl Beobachtungen gewonnen werden kann.

Die Metalle, welche untersucht wurden, waren in Drahtform und hatten einen Durchmesser von ungefähr einem Millimeter, mit Ausnahme der Drähte, welche aus Wismuth, Zinn und Blei bestanden und dicker waren. Das angewandte Kupfer war auf galvanischem Wege niedergeschlagen, und die Metalle: Wismuth, Zinn, Blei, Gold, Zink und Kadmium waren auf chemischem Wege gereinigt worden. Das Silber kann auch als rein betrachtet werden, denn es enthielt nur 0,01 Proc. fremder Stoffe. Das Eisen enthielt, nach Procenten gerechnet, 0,022 Kohle, 0,006 Silicium, 0,028 Phosphor, und eine schwache Spur von Mangan, war aber frei von Schwefel. In jeder Combination bestand der eine Draht aus Kupfer, aufser in den Doppeldrähten Palladium-Platin und Zink-Silber. Alle Löthungen wurden mit Zinn bewerkstelligt, doch mufste der Aluminiumdraht erst auf galvanischem Wege verkupfert werden, ehe die Löthung vorgenommen werden konnte.

Die Stromstärke wurde mit einem Rheostat regulirt und mit einer Tangentenbussole gemessen. Die Leitung war mit den nöthigen Commutatoren zum Umwenden des Stroms versehen. Ehe eine Beobachtungsreihe anfang, durchlief der Strom eine oder mehrere Stunden lang die Drähte, damit der Apparat hinreichend Zeit hatte, sich in Temperatur-Gleichgewicht zu setzen.

(Schluss im nächsten Heft.)

## V. Ueber die Refraction und Dispersion des Selens; von J. L. Sirks.

Ungeachtet der sehr beträchtlichen Menge Beobachtungen von Brechungsverhältnissen, die in den letzten Jahren angestellt sind, bleibt noch immer eine sehr merkliche Lücke bestehen in unserer Kenntniss dieser Verhältnisse bei den Elementen; dies ist besonders unerfreulich, da man erwarten kann, dass gerade hier die Erscheinung beherrschenden Gesetze am einfachsten sind; andererseits können Untersuchungen über die Fortpflanzung des Lichtes in den zusammengesetzten Körpern nur hier ihre Begründung erhalten. Die nachfolgende Untersuchung möge mit dazu beitragen diese Lücke auszufüllen. Sie betrifft das amorphe glasige Selen, für welches, soweit mir bekannt ist, nur die von Jamin aus Polarisationerscheinungen abgeleitete Zahl  $n = 2,608$  angegeben wird. Meine Absicht war ursprünglich nur, mittelst Interferenzerscheinungen eine möglichst angenäherte Kenntniss z. B. von  $n_s$  oder  $n_c$  zu erzielen; es ergab sich aber bald, dass zugleich eine nicht zu ungenaue Bestimmung der Dispersion stattfinden könnte, was freilich nur möglich war unter Begünstigung des außerordentlich grossen Dispersionsvermögens des Selens:  $\frac{n_c - n_s}{n_s - 1}$  ist hier 6½ mal,  $n_c - n_s$  gar 14 mal grösser als beim Schwefelkohlenstoff.

Die Beobachtung geschah mittelst der Newton'schen Interferenzstreifen in dünnen Blättchen. Ein sehr kleines Stückchen Selen wurde zwischen zwei dünnen annähernd ebenen Glasplatten geschmolzen und zu einer kreisförmigen dünnen Schicht von etwa 15<sup>mm</sup> Durchmesser ausgebreitet; die Dicke  $d$  war, wie sich nachher ergab, an einer Seite  $= 0,0003$ , an der entgegengesetzten  $= 0,0062^{mm}$ . Sehr nahe bei jener Seite, jedoch ausserhalb der Selenschicht, berührten sich die Glasplatten und zeigten im reflectirten

Lichte Newton'sche Linien, die bei einer Natriumflamme ringsum in der das Selen umgebenden Luftschicht sichtbar wurden, und zwar bei senkrechter Beleuchtung <sup>1)</sup> der 1ste bis 21ste Streifen. Die Selenschicht zeigte sich dabei indessen gleichförmig dunkel, ausgenommen in ihrem dünnsten Theile, wo ebenfalls Interferenzfransen auftraten, jedoch viel enger als in der Luftschicht, und zwar so, daß an der Gränze beider Medien die 1ste bis 5te Luftlinie augenscheinlich genau mit schwarzen Linien im Selen zusammentrafen, während zwischen jedem Paare Luftlinien noch zwei Linien im Selen eingeschaltet waren. Hieraus folgt unmittelbar, daß die Wellenlänge im Selen  $l_s$  dreimal kleiner ist als  $\lambda_d$  in der Luft, somit  $n_s$  etwa 3,0. Die Erscheinung für dieses  $\lambda_d$  weiter zu verfolgen als bis  $5\lambda_d = 15l_s$  war mir nicht möglich; selbst bei Anwendung von Sonnenlicht gelang es mir niemals einen Streifen höherer Ordnung als den 15ten zu erspüren: eine Schicht von  $0,003^{\text{mm}}$  — denn soviel beträgt an dieser Stelle die doppelte Dicke — ist für das gelbe Licht fast undurchsichtig.

Um nun für andere homogene Strahlen dieselbe Beobachtung zu ermöglichen, wurde die Doppelplatte in die Focalebene des Fernrohrs eines Spectroskops gebracht, senkrecht zu dessen Axe; somit bildete sich in der Selenschicht selbst das Spectrum <sup>2)</sup> mit den Fraunhofer'schen Linien, und zugleich Interferenzstreifen. Das von der Schicht ins Fernrohr zurückgeworfene Licht wurde vertikal nach oben reflectirt auf die Vorderseite einer unter  $45^\circ$  aufgestellten Glasplatte, durch welche es früher durchgegangen war. Oberhalb dieser Platte befand sich eine Ocularlupe von etwa  $30^{\text{mm}}$  Brennweite in solcher Lage, daß man durch sie nach unten blickend die Selenschicht mit dem darin befindlichen Spectrum sammelt den Interferenzstreifen, desgleichen

1) Im früher von mir beschriebenen Leptometer (Diese Annal. Bd. 141, S. 399).

2) Der Abstand der Linien B und C betrug daselbst  $3,15^{\text{mm}}$ , also mit einer Lupe, deren  $f = 30^{\text{mm}}$ , betrachtet beiläufig  $6^\circ$ ; es war daher sehr leicht in dem Bande B die feinere dunkle von den übrigen Partien zu unterscheiden; das Intervall  $D_1 - D_2$  betrug ungefähr  $10'$ .

die Newton'schen Linien in der umgebenden Luftschicht, scharf begränzt ins Auge bekam. Selbstverständlich war das Ocular des Fernrohrs fortgenommen und die genannten Theile in einem kleinen besonderen, am Fernrohr befestigten Apparate vereinigt, gegen dessen durchbohrte Endfläche die Doppelplatte mittelst einer schwach klemmenden Schraube gehalten wurde (Fig. 10 Taf. III). Die spiegelnde Glasplatte war sehr dick genommen, 15<sup>mm</sup>, damit man nur das an der Vorderseite reflectirte Lichtbündel ins Auge bekäme. Die Reflexion nach oben, obgleich bei der Beobachtung nicht sehr bequem, wurde gewählt erstens weil bei dieser Lage der Platte das Bild der Fraunhofer'schen Linien nicht durch Aberration beim schrägen Durchgehen der Platte entstellt wurde, zweitens weil jetzt die Polarisationssebene der Prismen derjenigen der reflectirenden Platte parallel, somit das ins Auge gelangende Licht möglichst stark war, was nicht ohne Bedeutung ist, weil ohnehin bei der zweimaligen Reflexion die Intensität sehr verringert wird.

Jetzt konnten in der Mitte des Sehfelds, denn nur hier wird die Schicht senkrecht beleuchtet, in jedem Punkte der Gränzlinie Selen-Luft die in beiden Medien auftretenden Interferenzlinien unmittelbar verglichen werden bei beliebigem einfachen Lichte; die am bezüglichen Punkte befindliche Fraunhofer'sche Linie gab die  $\lambda$  des interferirenden Strahls, und konnte, der Einrichtung des Spectroskops zufolge, an jedem beliebigen Orte genau eingestellt werden. An der oben beschriebenen Selschicht wurden nun im Lichte von der Wellenlänge der Linie *B* folgende correspondirende Gangunterschiede beobachtet; *V* bezeichnet dabei den Gangunterschied *soweit er von der doppelten Dicke der Schicht abhängt*, also  $\frac{2dn}{\lambda}$ ; die halbe Wellenlänge der Reflexion ist überall, wo sie auftrat, beseitigt. Die Stellung der schwarzen Luftlinien, für welche  $V^1 = \frac{2d}{\lambda}$  eine ganze Zahl ist, wurde an den Selenlinien wie an einer Scale abgelesen, wobei jedoch, da die Selschicht nicht mit  $d=0$

anfang, der Nullpunkt der Scale unbekannt war: dieser konnte aber aus den weiteren Zahlen mit vollkommener Gewissheit ermittelt werden, wie sich ergibt aus einer Vergleichung der beobachteten Zahlen und der aus dem Mittel  $n_s = 2,73$  berechneten:

| Luft                          |            | Selen                           |  |
|-------------------------------|------------|---------------------------------|--|
| $V'_s = \frac{2d}{\lambda_s}$ |            | $V_s = \frac{2dn_s}{\lambda_s}$ |  |
|                               | beobachtet | berechnet                       |  |
| 2                             | $x + 0,4$  | 5,5                             |  |
| 3                             | 3,0        | 8,2                             |  |
| 4                             | 5,9        | 10,9                            |  |
| 5                             | 8,4        | 13,6                            |  |
| ....                          | ....       | ....                            |  |
| 12                            | 27,8       | 32,8                            |  |
| 13                            | 30,4       | 35,5                            |  |
| 14                            | 33,3       | 38,2                            |  |
| 15                            | 36,0       | 41,0                            |  |
| 16                            | 38,7       | 43,7                            |  |
| 17                            | 41,4       | 46,4                            |  |
| 18                            | $x + 44,1$ | 49,1                            |  |

mithin  $x = 5$  und  $n_s = 2,73$ . Die Differenzen von Beobachtung und Berechnung dürfen im allgemeinen sehr genügend genannt werden; die Interferenzstreifen sind ja keine scharfbegrenzte feine Linien, und 0,1 bei  $V_s$  entspricht nur einem  $\frac{1}{27}$  des Abstands zweier benachbarter Newton'schen Linien in der Luftschicht; die Zahlen 0,4 und 3,0 waren deshalb schwer zu bestimmen, weil hier die Interferenzlinien nicht einmal annähernd senkrecht, sondern vielmehr fast parallel zur Gränzlinie verliefen, was die Vergleichung natürlich sehr erschwerte.

Eine dickere Selschicht gestattete die Vergleichung der im Voraus im Leptometer bestimmten und auf den die Schicht einschließenden Glasplatten notirten Luftlinien 24

bis 32  
 $V'_s = 2$   
 mit wa

also  $n_s$

Auf  
 es fand  
 len wa  
 thie a  
 Linie A  
 eine ge  
 die Int  
 möglich  
 $n_s = 2$   
 im dur  
 unterse

Stellen  
 achtet  
 dazu g  
 Objecti  
 Poggen

bis 32 mit den correspondirenden Linien im Selen. Für  $V_s = 24$  berechnet sich mittelst  $n_s = 2,73$ ,  $V_s = 65,5$ : somit war der Anfangspunkt der Scala gegeben und fand sich

| Luft<br>$V'_s = \frac{2d}{\lambda_s}$ | Selen<br>$V_s = \frac{2dn_s}{\lambda_s}$ |           |
|---------------------------------------|--|-----------|
|                                       | beobachtet                               | berechnet |
| 24                                    | 65,6                                     | 65,52     |
| 25                                    | 68,3                                     | 68,25     |
| 26                                    | 71,0                                     | 70,98     |
| 27                                    | 73,8                                     | 73,71     |
| 29                                    | 79,0                                     | 79,17     |
| 30                                    | 81,8                                     | 81,90     |
| 31                                    | 84,6                                     | 84,63     |
| 32                                    | 87,4                                     | 87,36     |
| $\Sigma V'_s = 224$                   | $611,5 = \Sigma V_s$                     |           |

also  $n_s = \frac{\Sigma V_s}{\Sigma V'_s} = 2,730$ .

Auf die selbige Weise konnte  $n_c$  bestimmt werden; es fand sich  $n_c = 2,787$ : für die weniger brechbaren Strahlen war aber diese Methode nicht brauchbar; bei der Parthie  $a$  und vollends bei der ohnehin nicht sehr lichtvollen Linie  $A$  war das zweimal reflectirte Licht zu schwach, um eine genaue Einstellung der Fraunhofer'schen Linien auf die Interferenzlinien zu gestatten. Um nun die Dispersion möglichst genau zu erforschen, wurde das oben gefundene  $n_s = 2,730$  als fehlerlos angenommen, und weiter jetzt aber im durchgelassenen Lichte beobachtet, wie groß der Gangunterschied  $V = \frac{2dn}{\lambda}$  war für  $A$ ,  $a$ ,  $C$ ,  $c$ , usw. an gewissen

Stellen in der Schicht, für welche zugleich  $V_s = \frac{2dn_s}{\lambda_s}$  beobachtet wurde. Die dicke oben besagte Selenschicht wurde dazu genau im Focus des Beobachtungsfernrohrs zwischen Objectiv und Ocularlinse eingeschaltet, senkrecht zur Axe

des Fernrohrs, und zeigte wiederum für jede beliebige Lichtart dunkle Interferenzlinien, jetzt aber die Newton'schen Linien bei durchgehendem Lichte, an den Stellen wo  $\frac{2dn}{\lambda} + \frac{1}{2}$  genau eine ganze Zahl war. Von den früher an der Gränzlinie der Schicht bestimmten  $V_B$  ausgehend, könnte man so an jeder beliebigen Stelle innerhalb der Schicht, — ein zufällig eingeschlossenes Stäubchen oder Luftbläschen genügte dabei als einstweiliges Augenmerk — für jede Fraunhofer'sche Linie, die in loco eingestellt wurde,  $V$  durch einfache Zählung und Abschätzung der Zehntel bestimmen. Es war an sieben Stellen der Schicht

|                             | <i>A</i> | <i>a</i> | <i>B</i> | <i>C</i> |
|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|
| $V = \frac{2dn}{\lambda} =$ | 48,3     | 51,9     | 55,1     | 58,8     |
|                             | 46,7     | 50,1     | 53,2     | 56,8     |
|                             | 47,5     | 51,0     | 54,2     | 57,8     |
|                             | 47,9     | 51,4     | 54,5     | 58,3     |
|                             | 48,2     | 51,7     | 54,9     | 58,7     |
|                             | 49,7     | 53,3     | 56,5     | 60,4     |
|                             | 50,3     | 54,1     | 57,3     | 61,3.    |

An einer selben Stelle ist  $2d = \frac{V\lambda}{n}$  für alle Farben constant; daher  $\frac{V_A\lambda_A}{n_A} = \frac{V_B\lambda_B}{n_B} = \frac{V_C\lambda_C}{n_C}$  usw. und  $n_A = n_B \cdot \frac{V_A\lambda_A}{V_B\lambda_B}$  und desgleichen für *a* und *C*. So berechnet sich mittelst  $n_B = 2,730$ :

|       | <i>A</i> | <i>a</i> | <i>B</i> | <i>C</i> |
|-------|----------|----------|----------|----------|
| $n =$ | 2,650    | 2,691    | 2,730    | 2,784    |
|       | 54       | 90       |          | 85       |
|       | 49       | 88       |          | 82       |
|       | 57       | 94       |          | 90       |
|       | 54       | 90       |          | 89       |
|       | 59       | 95       |          | 89       |
|       | 54       | 97       |          | 91,      |

im Mittel

|       |       |       |       |        |
|-------|-------|-------|-------|--------|
| $n =$ | 2,654 | 2,692 | 2,730 | 2,787. |
|-------|-------|-------|-------|--------|

Die reducirten Werthe sind zur bequemeren Verglei-

chung vollständig beigefügt worden; da die erhaltenen von einander unabhängigen  $n$  sich nie mehr als um 0,005 vom Mittelwerth entfernen, kann, wie ich glaube, der mögliche Fehler der Resultate nicht höher als auf 0,003 angeschlagen werden, immer in Bezug auf den angenommenen Werth von  $n_b$ . Zudem ergaben zwei andere Reihen von Beobachtungen, bei denen  $V_b = 65$  bis 80; also die Dicke der Schicht  $d = \frac{V\lambda}{2n} = V \times 0,0001258^{\text{mm}} = 0,008$  bis  $0,01^{\text{mm}}$  war,

|             |       |       |        |
|-------------|-------|-------|--------|
| $n = 2,654$ | 2,692 | 2,730 | 2,786  |
| 2,653       | 2,690 | 2,730 | 2,787. |

In der Gegend der Fraunhofer'schen Linie  $c = 8$  von der Willigen könnte nur im reflectirten Lichte bis  $V = 40$  beobachtet werden; es war  $n_c = 2,857$  ungefähr, während für  $D$ , woselbst nur 14 bis 15 Interferenzlinien erkannt werden könnten,  $n_d$  am besten  $= 2,98$  gestellt wird; endlich für  $\lambda = 0,569$  fand sich  $n = 3,06$ ; diese Beobachtung war aber sehr schwierig und deshalb sehr ungewiss.

Damit nun die gefundene Dispersion des Selen bequem verglichen werden könne mit derjenigen des Wassers, des  $n$ , im Kalkspath und des Schwefelkohlenstoffs, mögen hier die Werthe  $n_a - n_A$ ,  $n_b - n_A$ ,  $n_c - n_A$ ,  $n_d - n_A$  bei den genannten Stoffen folgen, jedoch durch Multiplicirung mit den dazu geeigneten Zahlen, so reducirt, dafs  $n_c - n_A$  immer gerade 100 beträgt, dann findet man:

|                       |    |    |    |      |
|-----------------------|----|----|----|------|
| beim Wasser           | 36 | 31 | 33 | 88   |
| „ Spath               | 36 | 30 | 34 | 90   |
| „ Schwefelkohlenstoff | 34 | 31 | 35 | 99   |
| „ Selen               | 29 | 30 | 42 | 146. |

Schon beim Uebergang von Wasser auf Spath und Schwefelkohlenstoff sieht man beim ersten Anblick, dafs die Dispersion relativ immer stärker wird nach der Seite der kleineren  $\lambda$  hin; beim Selen aber ist diefs sehr auffallend: während beim Schwefel  $n_d - n_c$  und  $n_c - n_A$  nur wenig verschieden sind, findet man beim Selen  $\frac{n_d - n_c}{n_c - n_A} = 1,46$ .

Eben diese starke Zunahme in der Dispersion eröffnet die

Aussicht, daß es die Mühe lohnen wird zu prüfen, ob die gefundenen Werthe sich den bekanntesten Functionen  $F(\lambda) = n$  anbequemen; zwar stehen hier nur drei Decimale zur Verfügung, aber es ist beim Selen  $n_D - n_A = 0,327$ , beim Wasser  $= 0,00398$ , so daß unsere dreistelligen Zahlen für diesen Zweck einer fünfstelligen Reihe beim Wasser fast gleich kommen. Es berechnet sich aber mittelst

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (I)$$

$$A = 2,7333, \log(-B) = 9,3891, \log C = 9,0604.$$

Für die Christoffel'sche Formel

$$n = \frac{n_0 V_2}{V \left(1 + \frac{\lambda_0}{\lambda}\right) + V \left(1 - \frac{\lambda_0}{\lambda}\right)} \quad (II)$$

berechnet sich  $n_0 = 3,440$ ,  $\lambda_0 = 0,5558$ . Es werden jetzt die von der Beobachtung gegebenen  $n$  mit den nach I und II berechneten, nebst den betreffenden Wellenlängen ausgedrückt in Tausendstelmmillimeter, zusammengestellt.

|   | $\lambda$ | $n$ beob. | I     | II    |
|---|-----------|-----------|-------|-------|
| A | 0,7609    | 2,653     | 2,653 | 2,652 |
| a | 7190      | 2,691     | 2,690 | 2,691 |
| B | 6871      | 2,730     | 2,730 | 2,730 |
| C | 6566      | 2,786     | 2,783 | 2,779 |
| c | 6281      | 2,857     | 2,851 | 2,842 |
| D | 5895      | 2,98      | 2,98  | 2,98. |

Die Uebereinstimmung von (I) mit der Beobachtung ist sehr genügend; nur bei  $n_c$  ist die Abweichung etwas zu groß, aber in dieser Gegend war, wie oben gesagt, die Beobachtung schon schwierig; merkwürdigerweise erhält aber hier die Cauchy'sche Constante  $A$  einen Werth 2,733, der nur wenig von  $n_D$  abweicht. Bei allen übrigen Substanzen dagegen, die bis jetzt der Berechnung unterzogen wurden, könnte  $A$  als ein Minimalwerth angemerkt werden von  $n$  für  $\lambda = \infty$ ; dann war aber auch immer  $B$  positiv, während hier der entgegengesetzte Fall eintritt. So wird dann  $n$  im Minimum  $= 2,603$  für  $\lambda = 0,969$ .

Die Christoffel'sche Formel schließt sich der Beob-

achtung  
für  $\lambda$   
schen  
werth  
kann  
es lass  
enger  
heit v  
Freilie  
Spectr  
noch i  
daß in  
girt w  
terstiti  
wäre  
lenen  
Rede  
mich a  
Gedan  
mel z  
eine A  
Term  
Funct  
Glieder  
unter  
dagege

W  
Selen  
Glasp  
verwe  
lirten  
selbst  
linien  
eines  
blickt

achtung weniger genau an; jedoch ist hier der Limitwerth für  $\lambda = \infty$ ,  $n = \frac{\lambda_0}{V_2} = 2,433$ , und nehmen die  $n$  im calorischen Spectrum, wie sonst auch hier, stetig ab. Der Limitwerth  $\lambda_0 = 0,556$  aber, für welchen  $n = n_0 = 3,440$  wird, kann dem wahren Sachverhältniß nicht entsprechen, denn es lassen sich die allerersten Newton'schen Linien, immer enger werdend, in der Schicht mit vollkommener Gewissheit verfolgen bis in die Gegend von  $E$ , d. i.  $\lambda = 0,527$ . Freilich kann man selbst die mehr brechbaren Parthien des Spectrums durch eine sehr dünne Selen-schicht hindurch noch immer bemerken; es dünkt mir aber wahrscheinlich, daß in diesem Falle das Licht nicht im Selen selbst propagirt wird, sondern in den zahlreichen mikroskopischen Interstitien, die sich im geschmolzenen Selen vorfinden. Es wäre sicherlich voreilig, auf Grund der wenigen hier erhaltenen Zahlen ein Urtheil über den relativen Werth der in Rede stehenden Functionen auszusprechen, jedoch kann ich mich angesichts ihres Verhaltens bei den Gränzwerten des Gedankens nicht erwehren, daß die Christoffel'sche Formel zwar selbst für nicht zusammengesetzte Körper nur eine Annäherung giebt, aber doch, so zu sagen, den ersten Termen einer gewissen Reihe entspreche, die der wahren Function  $n = F(\lambda)$  viel näher kommt als eine gleiche Zahl Glieder der Cauchy'schen Formel; daß diese sich nur unter günstigen Umständen den Beobachtungen anbequeme, dagegen manchmal sehr wenig convergirend sey.

---

Wegen seiner starken Lichtbrechung eignet sich das Selen besonders zu folgendem Experimente. Unter den Glasplättchen die zum Decken mikroskopischer Gegenstände verwendet werden, findet man leicht welche, die im reflectirten Lichte einer Natriumflamme mit einer Loupe oder selbst mit bloßem Auge betrachtet sehr scharfe Interferenzlinien aufzeigen; wird nun an einem Theile der Rückenseite eines solchen Plättchens etwas Selen angeschmolzen, so erblickt man an dieser Stelle ebenfalls die Interferenzlinien,

jedoch so, daß (bei annähernd senkrechter Spiegelung) die hier entstehenden *schwarzen* Linien an der Gränzlinie des Selen spiegels genau mit den *hellen* Linien im unbelegten Theile des Glasplättchens zusammenstoßen; ein unzweideutiger Beweis, daß die Phase des an der Begränzungsfläche Glas-Selen reflectirten Lichtes um  $180^\circ$  verschieden ist von derjenigen der im Glase gegen Luft zurückgeworfenen Lichtwellen. Wird das Plättchen am oben beschriebenen Reflexionsocular angesetzt, so sieht man sogleich, daß dieser Phasenunterschied für *alle* Theile des Spectrums ein gleicher ist; zu *diesem* Experimente eignet sich aber besser eine sehr dünne Glimmerplatte, auf gleiche Weise zubereitet; diese muß aber selbstverständlich, falls sie einem *zwei*axigen Krystall entnommen ist, so gestellt werden, daß der Hauptschnitt entweder annähernd vertical oder horizontal gerichtet ist, damit nicht die Interferenzlinien durch die Doppelbrechung entstellt werden.

Eine möglichst dünne Selenschicht zwischen einer Glasplatte und einem Platinspiegel eingeschmolzen, verhält sich, in derselben Weise am Reflexionsocular geprüft, als ob der Index des Platins denjenigen des Selen beträchtlich übertrifft, denn erstens stoßen hier nicht wie oben (Seite 3) bei Beleuchtung mit gelbem Lichte die in Luft entstehenden *schwarzen* Linien mit *schwarzen* Linien im Selen zusammen, sondern mit Lichtmaximis, und zweitens sind, wo der eine interferirende Strahl an der Gränzfläche Selen-Platin reflectirt wird, die Minima so dunkel, daß der Unterschied der betreffenden Indices nicht sehr klein seyn kann.

Die oben beschriebene Methode eignet sich gewiß zur Beobachtung der Brechungsverhältnisse vieler Körper, bei denen keine Beobachtung mit Prismen angestellt werden kann. Das *Fuchsin* z. B., das in Weingeist gelöst, das Licht in ganz anormaler Weise zerstreuen soll, vorsichtig zwischen Glas geschmolzen, ergab mir vorläufig bei  $21^\circ \text{C.}$   $n_A = 2,10$ ;  $n_s = 2,18$ ;  $n_b = 2,30$ ;  $n_c = 2,44$ . Leider wird Licht dessen  $\lambda < 0,64$  fast gar nicht durchgelassen, so daß

die B  
Jod i  
teress  
brech  
Dichr  
gen d  
Turm  
nung  
so m  
für e

VI.  
ünd

Der  
durch  
emph  
durch  
sind  
Verä  
Entw  
der  
nach  
nehm  
hand  
phot  
acht  
chen  
welc  
hat

die Beobachtung weiter als bei  $n_c$  nicht möglich war. Das Jod in äußerst dünnen Schichten krystallisirt zeigt sehr interessante Erscheinungen: erstens eine sehr starke Doppelbrechung,  $n_p$  variirt zwischen etwa 2 und 4,4; zweitens Dichroismus: bei einer gewissen Lage der Krystallaxen gegen die Gränzfläche der Schicht kann diese anstatt einer Turmalinplatte verwendet werden. Da aber die Erscheinungen wegen der Doppelbrechung ziemlich verwickelt sind, so muß ich mir die genauere Erforschung der Verhältnisse für eine spätere Untersuchung vorbehalten.

Groningen, im Juni 1871.

---

VI. *Ueber die chemische und mechanische Veränderung der Silberhaloidsalze durch das Licht;  
von Carl Schultx-Sellack.*

---

Der photographische Entwicklungsproceß wird eingeleitet durch die außerordentlich geringe Veränderung, welche die empfindliche Jod-, respective Brom- oder Chlorsilberschicht durch eine schwache Belichtung erfahren; die Meinungen sind getheilt, ob eine chemische oder eine rein physikalische Veränderung der empfindlichen Schicht die photographische Entwicklungsfähigkeit bedingt. Die chemische Veränderung der photographisch empfindlichen Schicht ist, wenigstens nach längerer Belichtung, fast überall als erwiesen anzunehmen, doch ist das mit überschüssigem Jodkalium behandelte Jodsilber nach dem Waschen mit Wasser zwar photographisch empfindlich, wie Hr. C. Lea zuerst beobachtet hat, während sich an demselben, nach den Versuchen von Hrn. H. Vogel, eine Farbenänderung im Licht, welche als Zeichen der chemischen Zersetzung gilt, nicht hat beobachten lassen.

Wenn man nun zur Erklärung der photographischen Erregung eine rein physikalische Veränderung der empfindlichen Schicht angenommen hat, so war eine solche doch durch keinen Versuch direct erwiesen. Es ist mir gelungen, das Vorhandenseyn einer solchen rein physikalischen Veränderung der Silberhaloidsalze, unabhängig von ihrer chemischen Veränderung durch das Licht, nachzuweisen.

Die chemische Veränderung der Silberhaloidsalze im Licht findet nicht unbedingt statt, so dafs sich dieselbe ganz ausschliessen läfst. Das Chlorsilber und Bromsilber wird bekanntlich im Licht zersetzt, indem Chlor und Brom in solcher Menge frei wird, dafs es durch den Geruch und durch chemische Reagentien nachweisbar ist; das dunkelgefärbte Zersetzungsproduct ist also wahrscheinlich ein Subchlorür und Subbromür. Wenn man einen größeren Ueberschufs von Chlor oder Bromdampf zuführt, verschwindet die Färbung auch bei fortdauernder Belichtung. Bei der Einwirkung des Lichtes auf Jodsilber tritt ebenfalls eine dunkle Färbung ein, wahrscheinlich unter Freiwerden von Jod, man hat indessen kein freies Jod nachweisen können; durch einen kleinen Zusatz von freiem Jod wird die Färbung verhindert. Ebenso wie Chlor, Brom, Jod wirken übrigens concentrirte Salpetersäure, wasserfreie Schwefelsäure<sup>1)</sup> und andere oxydirende Substanzen.

Da diese Zersetzungen abhängig sind von der Dampfspannung des freien Chlors, Broms und Jods, so kann man sie als durch das Licht bedingte Dissociationserscheinungen auffassen. Die Dissociationsspannung des Jods beim Jodsilber, d. h. die Menge von freiem Jod, welche neben zersetztem Jodsilber bestehen kann, wäre dann so gering anzunehmen, dafs es nicht gelingt, das Jod in der Umgebung unmittelbar nachzuweisen. Da die Dissociationsspannungen im Allgemeinen mit der Temperatur wachsen, so darf man diefs auch beim Jodsilber erwarten; bei höherer Temperatur macht überdiefs die viel dunklere Färbung, also stärkere Lichtabsorption der Silberhaloidsalze, wie ich schon

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 1871, S. 113.

früher  
wahr

D  
dem  
Jodsi  
nachw  
Versu  
V

Jod  
schei  
lich  
diese  
tive  
diese  
dern,  
zerfa  
berk  
die I  
silber  
spieg  
gefär  
Minu  
durch  
verso  
dann  
inden  
bläu  
licht  
schw

I  
bei  
schö  
des  
Thei  
wen  
Lich

früher bemerkt habe, eine stärkere chemische Wirkung wahrscheinlich.

Durch meine bisherigen Versuche habe ich indessen in dem Luftstrom, welcher über erhitztes sonnenbeleuchtetes Jodsilber geleitet wurde, noch nicht mit Sicherheit Jod nachweisen können; ein entscheidendes Ergebniss ist für die Versuche bei Anwendung der Sommersonne zu erwarten.

Wenn man durch einen Ueberschuss von Chlor, Brom, Jod die chemische Veränderlichkeit im Licht aufhebt, so scheinen die Silberhaloidsalze in Pulverform zunächst gänzlich unveränderlich zu seyn. Wenn man aber Krystalle dieser Substanzen aus den Lösungen in Ammoniak, respective in Jodwasserstoffsäure bereitet, so findet man, dass diese unter solchen Umständen im Licht ihre *Structur ändern, mechanisch zertheilt werden*. Die Jodsilberkrystalle zerfallen schnell zu Pulver, die Bromsilber- und Chlorsilberkrystalle werden trübe und verlieren ihren Glanz. Wie die Krystalle verhält sich auch die klare durchsichtige Jodsilberschicht, welche man durch Jodiren eines Glassilber spiegels erhält. Die frisch bereitete klare schwach gelbgefärbte Schicht verwandelt sich im Sonnenlicht in wenigen Minuten in eine gelblichgrüne pulverige Masse, welche im durchgehenden Licht je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Farben zeigt; zuerst erscheint sie gelbbraun, dann dunkelbraun und sehr trübe, dann roth, grün, blau, indem sie wieder bedeutend heller wird, und endlich hell bläulichweiss. Wenn man bei intensivem directen Sonnenlicht längere Zeit belichtet, so wird die Schicht zuletzt bei schwacher Trübung fast völlig farblos durchsichtig.

Es erscheinen nicht immer alle Farben der Reihenfolge; bei nicht zu grosser Lichtintensität treten im Allgemeinen schönere Farben auf. Die Farben entstehen durch Beugung des Lichtes in der Schicht der immer feiner werdenden Theilchen des Jodsilbers; die Farben sind am intensivsten, wenn man sie aus einem dunklen Zimmer gegen eine kleine Lichtöffnung hin beobachtet. Durch Benetzen der Schicht

oder Imprägniren mit Lack verändern sich die Farben und verlieren meist bedeutend an Reinheit.

Belichtet man die verschiedenen Theile einer Platte im Sonnenlicht verschieden lange Zeit, indem man sie theilweise mit einem undurchsichtigen Schirm bedeckt, den man ruckweise in gleichen Zeitabschnitten fortzieht, so beobachtet man: daß die Wirkung *erst nach einiger Zeit* bemerkbar wird und dann plötzlich schnell wächst. Für die *Anfangswirkung* ist also eine beträchtliche Lichtmenge erforderlich.

Die Gegenwart einer kleinen Menge von freiem Jod ist für den Vorgang der *mechanischen Veränderung* des Jodsilbers nöthig; durch längeres Aufbewahren an der Luft oder besser durch Räuchern mit schwefliger Säure oder Baden mit jodabsorbirenden Substanzen wird die Empfindlichkeit für diese Veränderung fast ganz aufgehoben, durch wiederholtes Räuchern mit Jod aber immer wieder hergestellt.

Auch das gefällte Jodsilber erleidet diese Veränderung im Licht. Die photographische Jodsilbercollodiumschicht welche das Jodsilber in Collodium gehüllt enthält, ist aus später zu erklärendem Grunde in getrocknetem Zustande und mit Jod geräuchert, wenig empfindlich für die mechanische Veränderung. Wenn man aber ätherreiches altes Collodium anwendet und es auf der Glasplatte unter schnellem Bewegen nahezu trocknen läßt, bevor man es in das Silberbad taucht, die Platte sogleich wieder herausnimmt und vorsichtig mit Wasser wäscht, so entsteht das Jodsilber fast ganz auf der Oberfläche des Collodiums; bei passender Handhabung wird die Schicht noch vom Collodium so fest gehalten, daß sie das Waschen erträgt, aber nach dem Trocknen leicht abwischbar ist. Diese Schicht ist mit Jod geräuchert sehr lichtempfindlich; die gelbrothe bis braune Farbe derselben wird im Licht in Roth, Grün, Lila, Blau und schließlich in durchsichtiges Grauweiß verwandelt.

Daß nur eine Structuränderung, keine chemische Ver-

ände  
gen  
daß  
wirk  
schie  
lung  
schle  
dium  
sich  
bild  
ersch  
tens  
man  
The  
gew  
ist  
der  
den  
sen  
wer  
ver  
ber  
und  
blau  
kan  
ode  
nur  
Jod  
dur  
dur  
lun  
cha  
Be  
ein  
for

änderung der Jodsilberschicht zu diesen Farbenerscheinungen Veranlassung giebt, zeigt sich am deutlichsten dadurch, daß man, unter geeigneten Umständen, auch *ohne alle Lichtwirkung* Jodsilber- und Bromsilberschichten von diesen verschiedenen Färbungen erzeugen kann. Wenn man die Fällung des Jodsilbers auf der Collodiumschiicht möglichst beschleunigt, indem man das auf die Platte gegossene Collodium unter schwachem Behauchen trocknen läßt, so daß sich auf demselben eine mehr wässrige Lösung der Jodsalze bildet, bevor man die Platte in die Silberlösung taucht, so erscheint die Jodsilberschicht nach dem Trocknen mit intensiv rosenrother oder blauer Färbung in der Durchsicht; man kann wohl annehmen, daß bei schnellerer Fällung die Theilchen feiner werden. Das Jodsilber in der nach der gewöhnlichen Vorschrift hergestellten empfindlichen Schicht ist mit gelber Farbe durchsichtig; durch theilweises Lösen der Theilchen können dieselben ebenfalls so verfeinert werden, daß die Schicht nach dem Trocknen mit prächtig rosenrother oder blauer Farbe erscheint. Diefes geschieht, wenn man die Silberlösung auf der Platte langsam etwas verdunsten läßt, da die concentrirtere Silberlösung Jodsilber auflöst; die angewendete Collodiumschiicht muß dick und schwammig seyn. Durch Druck und Reiben geht die blaue Farbe dieser Schicht wieder in die gelbe über; ebenso kann man durch Erwärmen im nassen Zustande die rothe oder blaue Färbung der gefällten Schicht zerstören.

Die mechanische Veränderung des Jodsilbers geschieht nur durch diejenigen Farben des Spectrums, welche das Jodsilber auch photographisch erregen; das Licht, welches durch eine (unempfindlich gemachte) Jodsilberschicht hindurchgegangen ist, ist deshalb fast völlig unwirksam.

Man kann dieses Verhalten des Jodsilbers zur Darstellung photographischer Bilder benutzen, welche ich als *mechanische Jodsilberbilder* bezeichnen will, und erhält beim Belichten unter einem photographischen Negativ zunächst ein in der Durchsicht braun gezeichnetes *Positiv*. Durch fortgesetztes Belichten verwandelt sich der dunkelbraune

Ton durch Farben hindurch allmählich in den hellbläulich-weißen, die dunklen Schatten des Positivs hellen sich auf, und unter einem Negativ ohne Halbtöne erhält man so schliesslich wieder ein *vollständiges Negativ*. Am leichtesten gelingt diefs mit der in der oben angegebenen Weise auf Collodium erzeugten Jodsilberschicht.

Wenn das aus dem Copirrahmen genommene Bild noch schwach ist, und nicht die Tiefe besitzt, welche es annehmen kann, so kann man es dadurch *verstärken*, dafs man es einige Zeit in volles nicht zu intensives Licht legt. Die »*fortsetzende Wirkung*« des Lichtes auf ein schwaches Bild, wie Becquerel eine entsprechende Erscheinung beim photographischen Bilde genannt hat, ist wenigstens hier durchaus nicht als eine eigenthümliche Erscheinung aufzufassen, und ist nach dem oben über die *Anfangswirkung* Gesagten leicht verständlich. Dafs man es bei Becquerel's Beobachtung mit einem ähnlichen Vorgang zu thun hat, folgt daraus, dafs zwar eine starke *fortsetzende Wirkung* des (durch ein rothes Glas) geschwächten Sonnenlichtes das schon afficirte Jodsilber trifft, dafs aber doch auch die nicht afficirten Theile eine Wirkung erfahren: das Bild wird »verschleiert.«<sup>1)</sup>

Durch Räuchern mit schwefliger Säure, oder Waschen mit jodabsorbirenden Substanzen werden diese Bilder ziemlich unempfindlich gegen Licht; am besten haltbar werden sie durch Ueberziehen mit Harzlack, der Lacküberzug wirkt wahrscheinlich nur als Einhüllung, welche die Theilchen des Jodsilbers hindert sich zu trennen und einen gröfseren Raum einzunehmen. Aus demselben Grunde ist das Jodsilber in der gewöhnlichen Jodsilbercollodiumschicht, wie oben bemerkt, so wenig empfindlich für die mechanische Veränderung. Durch unterschwefligsaures Natron wird sowohl das durch Licht gepulverte wie das unveränderte Jodsilber gelöst.

Es ist bemerkenswerth, dafs die mechanische Veränderung der Silberhaloidsalze, die Aufhebung der Cohäsion

1) Gaudin, *Compt. rend.* 12. 1060.

der M  
änder  
gering  
das I  
findet  
stanz  
E  
wirkt  
Rolle  
cefs.  
unter  
lich  
auf e  
oder  
erhal  
weite  
Brom  
entst  
die I  
welch  
gleich  
wirkt  
tes a  
im L  
I  
dadu  
die A  
ben,  
Auf  
im g  
lich:  
im a  
viole  
selbe  
Aufs  
Subs

der Molecüle, am stärksten ist, wenn die chemische Veränderung, die Trennung der Atome in den Molecülen, am geringsten ist. Eine ähnliche mechanische Zertheilung durch das Licht, welche bisher nur beim Realgar bekannt war, findet vielleicht auch bei anderen lichtempfindlichen Substanzen statt.

Es ist nun zu entscheiden, ob die durch das Licht bewirkte mechanische Veränderung der Silberhaloidsalze eine Rolle spielt bei dem gewöhnlichen photographischen Proceß. Durch hinreichendes Belichten in der Camera oder unter einem photographischen Negativ kann man bekanntlich auf der empfindlichen Daguerre'schen Platte oder auf einer mit salpetersaurem Silber gebadeten Chlor-, Brom- oder Jodsilbercollodiumschicht unmittelbar ein sichtbares Bild erhalten. Dieses Bild ist unter gleichen Umständen bei weitem am intensivsten gefärbt auf Chlorsilber, weniger auf Bromsilber, am wenigsten auf Jodsilber; das Jodsilberbild entsteht auch bei Gegenwart anderer jodabsorbirender Stoffe, die besonders energische Wirkung des Zinnchlorürs aber, welche Hr. Vogel zuerst beobachtet hat, beruht auf der gleichzeitigen Bildung von Chlorsilber, welches durch Einwirkung von Zinnchlorür, vielleicht vermöge seines Gehaltes an Chlorid, entsteht, und welches sich, wie bemerkt, im Licht stärker färbt.

Dieses Bild ist von dem *mechanischen* Bilde wesentlich dadurch unterschieden, daß die vom Licht getroffenen Theile die *Löslichkeit* in unterschwefligsaurem Natron *verloren* haben; so daß das Bild auf diese Weise fixirt werden kann. Auf der Daguerre'schen Platte erscheint das fixirte Bild im gespiegelten Licht purpurbraun, im diffusen Licht weißlich; auf der Jodsilbercollodiumschicht ist das fixirte Bild im auffallenden Licht grünlichgrau, im durchgehenden Licht violett; auf Bromsilbercollodium hat das fixirte Bild dieselbe Färbung, auf Chlorsilbercollodium ist das Bild in der Aufsicht gelblichgrau, in der Durchsicht gelblichbraun. Die Substanz dieses Bildes ist nicht eine Modification des Jod-

silbers, wie Moser angenommen hat<sup>1)</sup>, sondern sie ist jodärmer als Jodsilber, ein Silbersubjodür. Chemisch analysirt ist die Substanz noch nicht, aber der folgende Versuch ist durchaus beweisend: Wenn man einen auf Glas erzeugten Silberspiegel oberflächlich jodirt, so dafs noch eine dünne Schicht Silber unverändert bleibt, so kann man auf der Platte durch Belichten ein Bild erzeugen und dasselbe durch Natronhyposulphit fixiren. An den Stellen, wo das Licht stark gewirkt hat, ist die den Untergrund des Bildes abgebende Silberschicht nahezu verschwunden, so dafs man nicht nur, auf dem Silber liegend, das aus Silbersubjodür bestehende Bild hat, sondern ein solches auch beim Betrachten der Platte von der Glasseite her bemerkt, indem an den dünn gewordenen Stellen die Silberschicht weniger Licht reflectirt.

*Das belichtete Jodsilber giebt also Jod an das Silber ab.* Dieses Bild, welches daher als *chemisches Bild* bezeichnet werden kann, zeigt auch nach dem Fortschaffen des unveränderten Jodsilbers durch Natronhyposulphit noch die photographische Anziehung für Silber- oder Quecksilbertheilchen, wie Schnaafs<sup>2)</sup> zuerst beobachtet hat. Am stärksten zeigt die photographische Anziehung das »unsichtbare« Bild, d. h. das chemische Bild, welches durch kurzes Belichten erhalten, noch so schwach ist, dafs es für sich nicht wahrgenommen wird. Das *chemische Bild* wird durch Jodüberschufs in Jodsilber, löslich in unterschwefligsaurem Natron, übergeführt, seine Färbung verschwindet, und es *verliert* dadurch bekanntlich zugleich seine photographische Eigenschaft. Das *mechanische* Jodsilberbild entsteht gerade bei Jodüberschufs und kann dadurch nicht zerstört werden; es zeigt auch nach dem Behandeln mit Silberlösung *nicht* die photographische Eigenschaft. Das chemische Bild, welches auf einer Jodsilbercollodiumschicht, feucht von Silberlösung, beim Belichten unter einem Negativ entsteht, verschwindet nicht immer vollkommen durch Behandeln mit

1) Pogg. Ann. Bd. 56, S. 187.

2) Schnaafs, Nachschlagebuch.

Jodl  
rung  
beso  
ist,  
schei

F  
nebe  
sche  
emp  
phis  
Zers  
schie  
thüm  
bert

theil  
Sch  
dure  
berl  
des  
ren  
wein  
Ver  
das  
zeig  
wie  
wel  
tun  
wil  
und  
tog  
verl  
aus  
ren  
bar  
unt

1)

Jodlösung, es hat also zugleich eine *mechanische* Veränderung des Jodsilbers durch das Licht stattgefunden; dieß ist besonders der Fall, wenn das Jodsilber so fein vertheilt ist, daß es in der Durchsicht rosenroth oder blau erscheint.

Es scheint mir demnach bewiesen, daß durch Belichten neben der chemischen Veränderung eine geringe mechanische Veränderung der Silberhaloidsalze im *photographisch empfindlichen Zustande* stattfindet, daß aber der *photographische Entwicklungsproceß* wesentlich mit der chemischen Zersetzung verknüpft ist: eine äußerst dünne Oberflächenschicht von Silbersubjodür, -bromür, -chlorür übt die eigenthümliche Anziehung auf nascirende Silber- und Quecksilbertheilchen aus.

Das Anziehungsvermögen für Silber- oder Quecksilbertheilchen zeigen auch die als »Unreinigkeiten« bezeichneten Schichten auf der photographischen Platte; photographisch, durch chemische Lichtwirkung, erlangen aber nur die Silberhaloidsalze diese Eigenschaft, ich habe, bei Anwendung des nassen photographischen Verfahrens, bei keinem andern durch das Licht zersetzbaren Silbersalze dieselbe nachweisen können. Dagegen zeigt, nach meinen vorläufigen Versuchen die jodirte oder bromirte Kupferplatte ebenfalls das photographische Vermögen für Quecksilberdampf; auch zeigt die präparirte Kupferplatte nach dem Belichten ebenso wie die Daguerre'sche Silberplatte ein chemisches Bild, welches fixirt werden kann. Diese merkwürdige Beobachtung ist, wie ich finde, beiläufig schon von Kratochvila<sup>1)</sup> gemacht worden, scheint aber völlig unbeachtet und vergessen worden zu seyn. Vielleicht zeigen das photographische Anziehungsvermögen noch andere Metallhaloidverbindungen; dieselben sind, wie ich früher gezeigt habe, ausgezeichnet dadurch, daß sie auf den weniger brechbaren Theil des Spectrums eine geringe, auf den stärker brechbaren Theil meistens eine starke Absorption ausüben, häufig unter chemischer Zersetzung. Das bequemere nasse photo-

1) Dingl. Journ. Bd. 81, S. 155 (1841).

graphische Verfahren kann aber dabei wegen der Löslichkeit der meisten dieser Verbindungen, nicht zur Anwendung kommen.

Die Resultate der Untersuchung sind in Folgendem zusammenzufassen:

1. Chlor-, Brom- und Jodsilber werden durch Licht in einen Dissociationszustand versetzt; die Dissociationsspannung von Chlor und Brom ist gering, die von Jod äußerst klein.

2. Wenn die chemische Zersetzung der Silberhaloidsalze durch Gegenwart von freiem Chlor, Brom, Jod verhindert ist, erfahren dieselben durch Licht eine *mechanische Zertheilung*; bei Gegenwart von Chlor, Brom, Jod absorbirenden Stoffen ist diese Veränderung gering, durch festes Einschließen, Ueberziehen mit Harzlack wird die Zertheilung verhindert. Wirksam ist nur das Ultraviolett und das Violett bis etwas über die Linie *G* des Spectrums hinaus.

3. Bei der immer feiner werdenden Zertheilung der Jodsilberschicht erscheinen in der Durchsicht eine Reihe von Farben, welche als durch Beugung entstanden anzunehmen sind.

4. Auch ohne Lichtwirkung kann das Jodsilber auf Collodium in verschieden feiner Vertheilung mit denselben Farbenercheinungen erhalten werden, durch schnelle Fällung oder durch langsames Auflösen der gefällten Schicht.

5. Das Verhalten des Jodsilbers bei Jodüberschuss kann zur Herstellung von photographischen Bildern benutzt werden, welche als *mechanische Jodsilberbilder* bezeichnet werden. Dieselben sind in unterschwefligsaurem Natron löslich.

6. Die *chemischen Jodsilberbilder*, erhalten auf einer Jodsilberschicht, feucht von Silberlösung oder auf einer Unterlage von Silber, bestehen in den vom Licht getroffenen Theilen aus Silbersubjodür, welches in unterschwefligsaurem Natron *unlöslich* ist. Das *chemische Jodsilberbild* besitzt auch nach dem Fortschaffen des löslichen Jodsilbers

die ph  
chanis

7  
lich u  
dünne  
-chlor  
Silber  
8.  
silber  
unter

VII.

Die  
chen  
lich  
im r  
blau  
gut  
Brü  
erkl  
und  
dere  
dere  
Farl  
und  
schü

geze

1)

Pa

die photographische Entwicklungsfähigkeit, welche das *mechanische* Bild überhaupt nicht zeigt.

7. Der photographische Entwicklungsprozess ist wesentlich mit chemischer Zersetzung verknüpft: eine äußerst dünne Oberflächenschicht von Silbersubjodür, -bromür oder -chlorür übt die eigenthümliche Anziehung auf nascirende Silber- und Quecksilbertheilchen aus.

8. Das photographische Entwicklungsvermögen für Quecksilber zeigen auch die Kupferhaloidsalze auf einer Kupferunterlage.

## VII. *Ueber die Färbung der trüben Medien, und die sogenannte farbige Photographie;* *C. Schultx-Sellack.*

Die trüben Mittel, die Gemenge feiner durchsichtiger Theilchen von verschiedener optischer Dichtigkeit, zeigen bekanntlich im durchgelassenen Licht meist eine gelbrothe Farbe, im reflectirten Licht bei kleiner Dicke der Schicht eine blaue Farbe; man beobachtet diese Erscheinung besonders gut an einer photographischen Bromsilbercollodiumschicht. Brücke<sup>1)</sup> hat diese Farbenerscheinungen als Dickenfarben erklärt, entstanden durch Interferenz des an der Vorder- und Hinterfläche der Theilchen reflectirten Lichtes; bei anderer Größe der Theilchen müßten alsdann aber auch andere als die bekannten, von Brücke allein beobachteten Farben auftreten. Es muß auch der Abstand der Theilchen und die Beugung des auffallenden weißen Lichtes eine verschiedene Intensitätsvertheilung der Farben bewirken.

Das Jodsilber wird, wie ich im vorhergehenden Aufsatz gezeigt habe, durch Belichten in Pulver verwandelt, welches

1) Pogg. Ann. Bd. 88, S. 363.

bei dauernder Lichtwirkung immer feiner wird; ebenso ist anzunehmen, daß das Jodsilber in um so feineren Theilchen auf einer Collodiumschicht gefällt wird, je schneller die Fällung geschieht. Die Farben, welche das Jodsilber bei fortschreitender Zertheilung in der Durchsicht nach einander zeigt, Braun, Roth, Grün, Blau, Grauweiß sind als die Färbungen einer dünnen Schicht des trüben Mediums anzunehmen, wenn die Theilchen und ihre Abstände kleiner werden als  $\frac{1}{4}$  Lichtwellenlänge. Daß diese Farben nicht Dickenfarben der einzelnen Theilchen sind, scheint mir daraus zu folgen, daß sich dieselben ändern, wenn man die Luft in den Zwischenräumen durch Wasser oder Firniß ersetzt. Da man die ursprünglich cohärente Jodsilberschicht von weniger als einer Lichtwellenlänge Dicke wählen kann, so sind die Theilchen des entstehenden Pulvers wahrscheinlich viel kleiner als  $\frac{1}{4}$  Wellenlänge. Daß das Jodsilber bei diesem Proceß chemisch unverändert bleibt, folgt daraus, daß dasselbe, je nach der Art der Fällung, auch ohne alle Lichtwirkung diese Farben zeigt.

Wenn man die Jodcollodiumschicht vor dem Eintauchen in das Silberbad nicht zu stark eintrocknen läßt, so kann man eine Jodsilbercollodiumschicht erhalten, welche auch im reflectirten Licht prächtige Farben zeigt; bei der Betrachtung unter wachsendem Incidenzwinkel erscheinen stärker brechbare Farben. Durch Wirkung des Lichtes ändern sich diese Farben im allgemeinen in stärker brechbare um.

Die Farben, welche bei der sogenannten farbigen Photographie nach dem Verfahren von Becquerel und von Poitevin auf gebräuntem Chlorsilber sich bilden, haben wahrscheinlich denselben Ursprung; ich habe wenigstens für Chlorsilber und Bromsilber ebenso wie für Jodsilber eine mechanische Zertheilung im Licht beobachtet. Die Abbildung der identischen Farben, welche die Photochromie geben soll, wird nach der Theorie von Hrn. Zenker <sup>1)</sup> durch chemische Zersetzung, durch die Bildung von Silberschichten in Abständen halber Lichtwellenlängen erklärt. In der

1) Lehrbuch der Photochromie.

so un-  
che k-  
das Z-  
wenig-  
ductio-  
zu erw-  
oxydi-  
Gegen-  
dation-  
ten, w-

Di-  
scheine-  
welch-  
Spectr-  
tensität-  
und  
Dauer-  
ben d-  
zwar,  
bei n-  
sität t-  
bung  
Farbe-  
weiß  
schick-  
lung  
tor).  
auch  
anzun-  
Farbe-  
entha-  
Die I-  
hiern-

1) C-

so ungleichförmigen Schicht des gefällten Chlorsilbers, welche keine Newton'schen Dickenfarben zeigt, scheint mir das Zustandekommen regelmässiger stehender Lichtwellen wenig wahrscheinlich. Ueberdies ist eine chemische Reduction, wenigstens bei dem Proceß von Poitevin, nicht zu erwarten, da derselbe ausdrücklich die Gegenwart von oxydirenden Substanzen erfordert, es kann vielmehr, bei Gegenwart von Chromsäure und Chlorkalium, eine Oxydation und Entfärbung des gebräunten Chlorsilbers eintreten, wie auch Poitevin andeutet<sup>1)</sup>.

Die Abbildung der identischen Farben kann übrigens scheinbar auch mittelst der Jodsilberschicht erhalten werden, welche in der That nur für Indigblau und Violett des Spectrums empfindlich ist, vermöge der verschiedenen Intensität des violetten Lichtes, welches durch rothes, grünes und blaues Glas hindurchgeht. Je nach Intensität und Dauer der Belichtung erhält man nämlich die Durchlassfarben des Jodsilbers annähernd in dieser Reihenfolge, und zwar, wie bei dem photochromischen Verfahren, am besten bei nicht zu großer absoluter Intensität; bei großer Intensität tritt in beiden Fällen schliesslich eine grauweiße Färbung auf. Die Jodsilberschicht zeigt meistens nur einzelne Farben der Folge in einiger Reinheit, bevor sie in Grauweiß übergeht; ebenso ist die photochromische Chlorsilberschicht je nach der Bereitungsweise vorzüglich zur Darstellung einzelner oder einer Farbe tauglich (*Nièpce de St. Victor*). Wenn aber die photochromische Schicht hiernach auch andere Farben als die identischen geben kann, so ist anzunehmen, daß die scheinbare spezifische Wirkung der Farben in der That Intensitätswirkung des in den Farben enthaltenen auf Chlorsilber allein wirksamen Violetts ist. Die Erzeugung identischer Farben durch Lichtwirkung ist hiernach zufällig, das Problem durchaus ungelöst.

1) *Compt. rend.* 61. 1111.

# VIII. Die Krystallform des Scheelits; von Dr. Max Bauer.

Untersuchungen über die Krystallform des Scheelits sind bis jetzt noch nicht im Zusammenhang gemacht worden und ich habe mich daher entschlossen, an der Hand eines sehr reichen Materials, das mir in Berlin zur Verfügung stand, das Krystallsystem des Scheelits eingehend zu studiren.

Dafs der Scheelit viergliedrig krystallisirt, hat Bourron zuerst nachgewiesen <sup>1)</sup>, nachdem Romé de l'Isle das Mineral vorher dem regulären System zugewiesen hatte, ein Irrthum der daher rührte, dafs die am häufigsten vorkommende Form des Scheelits ein dem regulären Oktaëder sehr nahestehendes Oktaëd ist.

Die am Scheelit beobachteten Flächen sind, neben einigen nicht näher bestimmbar, die folgenden, von denen die neu aufgefundenen mit einem + bezeichnet sind.

- |   |  |
|---|--|
| 1. $P = a : a : c$                            | + 12. $l = \frac{1}{12} a : a : \frac{1}{12} c$      |
| 2. $e = a : \infty a : c$                     | 13. $s = a : \frac{1}{3} a : c$                      |
| 3. $v = a : a : \frac{1}{2} c$                | + 14. $t = a : \frac{1}{4} a : \frac{1}{2} c$        |
| 4. $o = a : \infty a : \frac{1}{3} c$         | + 15. $w = a : \frac{1}{2} a : \frac{1}{3} c$        |
| 5. $f = a : a : \frac{1}{4} c$                | + 16. $x = \frac{1}{4} a : a : \frac{1}{3} c$        |
| 6. $b = a : a : \frac{1}{3} c$                | + 17. $y = a : \frac{1}{3} a : \frac{1}{3} c$        |
| + 7. $d = a : \infty a : \frac{1}{3} c$       | + 18. $m = a : a : \infty c$                         |
| 8. $g = \frac{1}{2} a : a : \frac{1}{2} c$    | + 19. $n = a : \infty a : \infty c$                  |
| + 9. $h = \frac{1}{3} a : a : \frac{1}{3} c$  | + 20. $q = a : \frac{1}{2} a : \infty c$             |
| + 10. $i = \frac{1}{4} a : a : \frac{1}{4} c$ | + 21. $r = \frac{1}{4} a : \frac{1}{3} a : \infty c$ |
| + 11. $R = \frac{1}{5} a : a : \frac{1}{5} c$ | + 22. $c = \infty a : \infty a : c$                  |

Das Hauptoktaëd  $P$  ist sehr selten vorherrschend, nur bei den eingewachsenen Krystallen von Traversella und den Penetrationszwillingen von Zinnwalde und Framonti. Es ist, ausser bei den Krystallen von Traversella, was matt und drusig ist, stets sehr glänzend, glatt und eben, aber meist

1) *Journal des mines*, XIII. 161.

zieml  
Okta  
auch  
fung  
zuwe  
fung  
deran  
erkan  
Fläch  
ecken  
modi  
die I  
finde  
entst  
stem  
hier  
blofs  
schen  
nicht  
den  
dafs  
da z  
fläch  
erken  
Bora  
I  
stellu  
Es is  
büch  
 $\frac{a}{2} : a$   
mein  
fund  
einer  
Man  
wed  
Seite

ziemlich klein. Herrschend ist meist das nächste stumpfere Oktaëd  $e$ , ebenfalls meist stark glänzend, zuweilen aber auch stark drusig. Es hat eine sehr charakteristische Streifung senkrecht zur Seitenkante, die beinahe nie fehlt und zuweilen, besonders bei den Zwillingen, eine schiefe Streifung parallel der Kante  $se$ , die bei den Zwillingen ein federartiges Streifungssystem erzeugt, an dem solche leicht erkannt werden. Krystalle, wo  $e$  allein ohne alle weitere Fläche auftritt, sind selten; fast stets werden die Seitenecken von  $e$  durch die kleinen glänzenden Flächen von  $P$  modificirt und außerdem meist noch die Kante  $Pe$  durch die Flächen  $g, h, i, k, l$  abgestumpft. Diese Abstumpfung findet meistens nur auf einer Seite von  $P$  statt, und es entsteht so die pyramidale Hemiëdrie, die das Krystallsystem des Scheelits auszeichnet. Eine Merkwürdigkeit, die hier zu erwähnen ist, ist die folgende: Nicht immer ist blofs die eine Kante  $Pe$  durch die Flächen dieser hemiëdrischen Oktaëde von Zwischenstellung abgestumpft, sondern nicht selten die beiden Kanten, die eine Fläche von  $P$  mit den rechts und links anliegenden Flächen von  $e$  macht, so dafs man das System darnach für holoëdrisch halten sollte, da zwischen den rechts und links von  $P$  liegenden Oktaëdflächen auch nicht die geringste physikalische Differenz zu erkennen ist, wie sie z. B. bei den beiden Tetraëdern des Borazits so entschieden auftritt.

Das am häufigsten auftretende Oktaëd von Zwischenstellung ist  $h = \frac{a}{3} : a : \frac{c}{3}$ , das nur wenigen Krystallen fehlt. Es ist diefs ein von den Angaben aller Lehr- und Handbücher abweichendes Resultat, wo stets die Fläche  $g = \frac{a}{2} : a : \frac{c}{2}$  angeführt ist,  $h$  dagegen niemals. Ich habe bei meinen sehr zahlreichen Messungen stets die Fläche  $h$  gefunden, nur ein einziges Mal das Oktaëd  $g$ , und zwar an einem einzigen Krystall von Carrockfells in Cumberland. Manchmal tritt zu  $h$  auch noch  $k$ , und zwar ebenfalls entweder blofs auf einer Seite von  $P$  oder wie  $h$  auf beiden Seiten.

In der Zone *Pe* liegt noch die Fläche  $s = a : \frac{a}{3} : c$ , stets glatt und glänzend. Auch *s* liegt entweder bloß auf einer Seite von *P*, und zwar liegt, wenn auch *h* nur auf einer Seite liegt, *s* stets auf der der Fläche *h* gegenüberliegenden Seite von *P*. Liegt *h* bei einer gewissen Stellung des Krystalls links von *P*, so liegt *s* rechts. Zuweilen liegt aber *s* auch auf beiden Seiten von *P* und es ist dann, so wenig wie bei *h*, eine physikalische Differenz zwischen den beiden hemiädrischen Hälften des Vierkantners *s* zu beobachten. Wenn aber auch *h* und *s* und auch noch das zuweilen mit dazutretende *k* rechts und links von *P* auftreten, so wird doch nie der hemiädrische Charakter der Combinationen ganz verwischt, und es ist immer eine oder die andere Fläche, die bloß einseitig auftritt, entweder ist *h* und *s* rechts und links von *P* gelegen, *k* bloß auf einer Seite, oder liegt neben *s* und *h* auch *k* rechts und links, dann ist aber die eine Kante *se* bloß auf der einen Seite von *P* abgestumpft.

Von den erwähnten Oktaiden von Zwischenstellung sind, wie erwähnt, *h* sehr häufig, *k* seltener, *g*, *i*, *l* sehr selten, zum Theil bloß ein einziges Mal beobachtet; ebenso ist *s* sehr häufig. Die Krystalle, wo die hemiädrischen Flächen rechts und links von *P* liegen, stammen fast ausnahmslos von zwei noch nicht lange bekannten Fundorten, von dem Riesengrunde an der Schneekoppe und vom Fürstenberg bei Schwarzenberg in Sachsen.

Die Flächen von *t* und *w* stumpfen die Kanten *se* ab. Es liegen in dieser Zone *se* viele Flächen, aber höchst selten ist es, daß man sie messen kann, weil sie meistens nach der Kante *se* gekrümmt und zuweilen auch gestreift sind. Sie liegen nie rechts und links von *P*.

*x* und *y* sind selten auftretende und unwichtige Oktaide von Zwischenstellung.

Eine bis jetzt noch nicht beobachtete Klasse von Flächen sind die Flächen der Prismen. Es wurde beobachtet, die erste und zweite quadratische Säule, und zwei Säulen von Zwischenstellung *q* und *r*. Die Flächen der ersten

Säule  
Okta  
an e  
Fläch  
zuwe  
schm  
täids  
Zusa  
zuwe  
sind  
und  
I  
und  
tafel  
bloß  
ralle  
wach  
so  
dess  
noc  
selb  
fack  
mit  
leit  
tho  
Sel  
setz  
ten  
wa  
an  
Es  
sch

Säule  $m$  stumpfen an einem Krystall mit vorherrschendem Oktaëde die Seitenecken ab, dasselbe thut die zweite Säule  $n$  an einem Krystall mit vorherrschendem Oktaëd  $P$ . Die Flächen der Säule  $q$  liegen in der Zone  $es$  und breiten sich zuweilen so aus, daß von den Flächen  $s$  bloß noch ganz schmale glänzende Streifen, von den Flächen des Hauptoktaëds  $P$  aber nur ganz kleine Dreieckchen übrig bleiben. Zusammen mit  $q$ , auf der anderen Seite von  $P$  findet sich zuweilen die Säule  $r$ , wohl auch allein ohne  $q$ . Im Ganzen sind die Säulenflächen nicht häufig und stets matt, rauh und nicht meßbar.

Die Basis ist entweder klein und glänzend, oder matt und ausgedehnt, zuweilen herrschend, so daß ganz dünne tafelförmige Krystalle entstehen. Die Basis ist zuweilen bloß scheinbar, indem eine Anzahl von Krystallen mit parallelen Flächen nach den Seitenkanten des Oktaëds  $e$  verwachsen, deren Endecken dann alle in einer Ebene liegen, so daß ein scheinbar tafelförmiger Krystall entsteht, auf dessen Basis kleine Krystallspitzen aufgewachsen erscheinen.

Stumpfer Oktaëde als  $e$  sind seltener. Am häufigsten noch das Oktaëd  $o$ . Diese stumpferen Oktaëde treten kaum selbstständig auf, stets nur in Combination mit  $e$  oder  $P$ .

Die Flächen des Scheelitsystems stehen in einem einfachen Deductionsverhältniß zu einander, so daß sie alle mit Ausnahme von  $r$  und  $l$  aus dem Hauptoktaëd  $P$  abgeleitet werden können, wie das Quenstedt in seiner »Methode der Krystallographie« zeigt.

Sehr interessant sind auch die Zwillinge, die beim Scheelit nicht selten vorkommen. Sie sind nach dem Gesetz gebildet: Zwei Individuen haben eine Fläche der zweiten quadratischen Säulen gemein und liegen umgekehrt, oder was dasselbe bedeutet, das eine Individuum ist gegen das andere um eine Axe senkrecht zur Zwillingfläche  $n$  gedreht. Es versteht sich von selbst, daß dadurch nur bei hemiëdrischer Ausbildung der Individuen Zwillinge entstehen können.

Diese Zwillinge sind in ihrer Ausbildung verschieden.

Es sind nämlich theils Juxtapositionszwillinge, theils Penetrationszwillinge.

1. Die Juxtapositionszwillinge. Diese sind wieder zweierlei je nach der Fläche, nach welcher die beiden Individuen verwachsen sind. Diese Verwachsungsebene ist:

a) Die zweite quadratische Säule  $n$ . Die Zwillingegränze ist meist eine sehr deutliche und ziemlich tiefe Furche, längs welcher die federartige Streifung auftritt und verläuft meist ziemlich gerade über vier in einer Seitenkantenzone liegende Flächen  $e$  weg, durch die Endecken des Oktaëds  $e$ . Richtet man nun eine von der Zwillingsebene geschnittene Fläche  $e$ , so daß sie dem Beschauer gerade zugekehrt ist, so sieht man rechts und links an  $e$  die hemiëdrischen Flächen  $h$  (oder  $s$ ) liegen, wie bei einem einfachen Krystall mit vollflächiger Ausbildung von  $h$  und  $s$ . Daß dieß aber nicht der Fall ist, sieht man sofort, wenn sich der Beschauer nur eine Fläche  $P$  oder eine von der Zwillingsebene nicht geschnittene Fläche  $e$  zudreht, wo man dann sieht, daß die hemiëdrischen Flächen in der That bloß einseitig von  $P$  auftreten, was diese Zwillinge von einfachen holoëdrischen Krystallen in ihrem äußeren Ansehen sofort unterscheidet. An der Zwillingegränze sind zuweilen einspringende Winkel zu beobachten. Theoretisch müssen diese einspringenden Winkel vorn und hinten an der Zwillingegränze je nach der Lage der hemiëdrischen Flächen  $h$  und  $s$  verschieden seyn, und an den Flächen von  $e$  auf der einen Vorderseite zwei Flächen  $h$ , auf der anderen Hinterseite zwei Flächen  $s$  rechts und links liegen. In der Natur sieht man aber stets nur die Seite der Krystalle, wo  $h$  an  $e$  rechts und links von der Zwillingfläche liegt, und der einspringende Winkel von den Flächen  $s$  gebildet wird, die andere, Hinterseite, ist stets dadurch unsichtbar, daß der Krystall mit dieser Seite auf der Unterlage festgewachsen ist, wodurch sie nicht ausgebildet wurde. Man macht sich dieß leicht klar, wenn man zwei Individuen mit den Flächen, welche stets den zwillingsbildenden Individuen eigen sind,  $e$  vorherrschend,  $P$  klein, ebenso  $h$  als schmale Abstumpfung von  $Pe$  und

auf d  
wenn  
n ver

N  
gewie  
als e  
Indiv  
zuwe  
hemi  
erklä

I  
L

die  
Kry  
diese  
End  
läuf  
len  
verä  
zieh  
Kry  
eine  
selb  
mer  
Zwi  
End  
ling  
das  
vid  
Seit  
Zw  
wei  
aus  
zw  
den  
che  
und

auf der andern Seite von  $P$ , als  $h$  liegend die Fläche  $s$ , wenn man zwei solche Individuen in Zwillingstellung nach  $n$  verwachsen, in Horizontalprojection zeichnet.

Nicht immer sind aber die beiden Individuen im Gleichgewicht, oft ist das eine ganz groß und das andere nur als ein kleines Stückchen an einer Seitenecke des großen Individuums zwillingsartig eingesetzt. Es entsteht dadurch zuweilen eine scheinbar ganz unregelmäßige Vertheilung der hemiëdrischen Flächen, die nur durch diese Zwillingsbildung erklärt wird.

Die Verwachsungsebene kann aber auch seyn:

b) Die Basis  $c$ . In diesem Fall läuft die Zwillingsgränze, die auch hier stets deutlich zu sehen ist, rings um den Krystall herum, so daß sie alle die vier Flächen des bei diesen Krystallen stets herrschenden Oktaëds  $e$ , die um eine Endecke herum liegen, schneidet. Die Zwillingsgränze verläuft meist ziemlich genau in einer Ebene und ebenso fallen die Flächen der durch die Hemiëdrie scheinbar nicht veränderten Oktaëde erster und zweiter Stellung stets beziehungsweise in eine Ebene. Die Zwillingsnatur dieser Krystalle wird am besten erkannt, wenn sich der Beschauer eine Fläche des Oktaëds  $P$  gerade zukehrt, oder was dasselbe sagen will, eine Endkante des Oktaëds  $e$ . Man bemerkt hier, daß die hemiëdrischen Flächen  $h$  oberhalb der Zwillingsgränze stets rechts von der Fläche  $P$  oder der Endkante von  $e$  liegen, während sie unterhalb der Zwillingsgränze links davon liegen. Außerdem tritt noch stets das Oktaëd  $s$  dazu, dessen Flächen aber nur an dem Individuum zu beobachten sind, das mit seinen sämtlichen Seitenkanten  $ee$  auftritt. Es wurde nie beobachtet, daß die Zwillingsgränze gerade in diesen Seitenkanten verläuft. Zuweilen ist aber der Krystall nicht bloß aus zwei, sondern aus drei, vier usw. Individuen gebildet, und es laufen dann zwei, drei usw. Gränzen wie oben beschrieben, rings um den Krystall herum. Man sieht dann, daß an  $P$  die Flächen  $h$  von einer Gränze zur andern abwechselnd rechts und links von  $P$  liegen. Es befindet sich dann das oberste

mit dem dritten, fünften usw., und ebenso das zweite mit dem vierten, sechsten Individuum, überhaupt allgemein alle geraden Individuen und alle ungeraden Individuen in vollständiger Parallelstellung, während alle geraden mit allen ungeraden Individuen sich in Zwillingstellung befinden, also z. B. das erste (oberste) mit dem zweiten, das zweite mit dem dritten usw.

Die zweite Art von Zwillingen sind:

2) Die Penetrationszwillinge. Diese sind charakterisirt durch acht einspringende Winkel, welche die Flächen von  $s$  mit einander bilden, vier an den Endkanten von  $e$ , vier an den Endkanten von  $P$ . Die Flächen der Oktaide erster und zweiter Stellung liegen auch hier beziehungsweise in einer Ebene, während die Flächen der Oktaide dritter Ordnung in Zwillingstellung zu einander sich befinden, also namentlich die Flächen von  $s$ , die wie erwähnt, acht einspringende Winkel bilden, während die Flächen von  $h$  sämmtliche Kanten  $Pe$  abstumpfen. Ueber die acht Flächen  $P$  und  $e$  verlaufen Zwillingsgrenzen herab, welche den Krystall in acht Oktanten theilen, von denen je die vier abwechselnden zu einem Individuum gehören, also wenn man der Reihe nach numerirt, 1, 3, 5, 7 zum einen, 2, 4, 6, 8 zum anderen Individuum. Man sieht dies daran, daß eine Fläche  $s$  des ersten Oktanten mit einer Fläche  $s$  des dritten, die andere Fläche  $s$  des dritten mit einer  $s$  des fünften usw. spiegelt, und ebenso eine Fläche  $s$  des zweiten mit einer des vierten, die andere  $s$  des vierten mit einer  $s$  des sechsten usw. in eine Ebene fällt. Auch an diesen Krystallen ist deutlich die federartige Streifung auf  $e$  zu sehen parallel der Kante  $es$ , und ebenso eine sehr feine Streifung auf  $P$  parallel  $Ps$ .

Diese Zwillinge haben alle die Flächen  $P$ ,  $e$ ,  $h$ ,  $s$ , nie eine mehr oder weniger, sie unterscheiden sich aber im Aussehen je nachdem  $P$  oder  $e$  herrscht. Die Krystalle mit herrschendem  $e$  sind besonders von Schlaggenwalde beobachtet, die bekannten, großen milchweißen Krystalle. Hier sind die Flächen von  $s$  klein und die einspringenden

durch  $s$  gebildeten Winkel oft beinahe verschwindend, stets aber durch die Federstreifung auf  $P$  und  $e$  angedeutet. Bei diesen Krystallen ist stets das eine Individuum mit dem anderen im Gleichgewicht.

Die Zwillinge mit herrschendem Oktaëd  $P$  sind blofs von Zinnwalde und Framont beobachtet; hier sind auch die Flächen von  $s$  stets sehr ausgedehnt, die von  $e$  schmal, ohne die charakteristische Streifung, aber parallel der Kante  $se$ , wenn auch nur ganz in der Nähe dieser Kante, nicht über die ganze Fläche hin, gestreift. Hier sind häufig beide Individuen nicht im Gleichgewicht, sondern das eine viel gröfser als das andere, dessen Theile aus den grofsen Flächen  $s$  des gröfseren Individuums rasenartig hervorragen, ähnlich wie bei den Zwillingen der Flussepathwürfel oder der Chabasit rhomboëder.

Ich lasse nun noch die Resultate der an den Scheelitkrystallen angestellten Messungen folgen. Am genauesten hat sich damit Dauber befaßt (Pogg. Ann. 107, 272). Er hat aus einer Reihe sehr genauer, aber theilweise ziemlich differirender Winkelmessungen einen Mittelwerth für die Winkel des Hauptoktaëds berechnet und gefunden:

die Seitenkante von  $P = 130^{\circ} 33'$ .

Woraus sich das Axenverhältnifs ergibt:

$$a : c = 0,65106 : 1 = 1 : 1,53597.$$

Dieses Axenverhältnifs ist auch den folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt.

In der folgenden Tabelle sind die berechneten und beobachteten Winkel zonenweise nach Des Cloiseaux's Vorgang geordnet und die sämtlichen in eine Zone gehörigen Winkel durch eine Klammer zusammengefaßt.

|                         | berechnet         | beobachtet             |
|-------------------------|-------------------|------------------------|
| $cP$                    | $114^{\circ} 43'$ | $115^{\circ} 18'$      |
| $*PP$ (Seitenk.)        | $130\ 33'$        | $130\ 33'$             |
| $PP$ (über die Endecke) | $49\ 27'$         | $49\ 27'$              |
| $P^*O^*$                | $162\ 6'$         | $163$ (mit Anlegegon.) |
| $co$                    | $142\ 28'$        | $142\ 27'$             |
| $ce$                    | $123\ 4'$         | $123\ 8'$              |

|                          | berechnet  | beobachtet                    |
|--------------------------|------------|-------------------------------|
| <i>ee</i> (über Endecke) | 66° 8'     | 66° 6'                        |
| <i>ee</i> (Seitenkante)  | 112 52'    | 113 43'                       |
| <i>eo</i>                | 160 36'    | 160 32'                       |
| <i>ed</i>                | 140 10'    | 141 (mit Anlegegon.)          |
| <i>ss</i>                | 156 44'    | 156 43'                       |
| <i>sh</i>                | 159 56'    | 160 (annäherndgem.)           |
| <i>sP</i>                | 151 39'    | 151 16'                       |
| <i>sh</i>                | 127 18'    | 127 19'                       |
| <i>se</i>                | 111 41'    | 111 34'                       |
| <i>Ps</i>                | 151 39'    | 151 39'                       |
| <i>Pg</i>                | 162 46'    | 162 38'                       |
| <i>Ph</i>                | 155 39'    | 155 37'                       |
| <i>Pi</i>                | 151 52'    | 151 45'                       |
| <i>Pk</i>                | 149 36'    | 149 33'                       |
| <i>Pl</i>                | 143 53'    | 143 52'                       |
| <i>Pe</i>                | 140 2'     | 140 10'                       |
| <i>PP</i> (Endkante)     | 100 4'     | 100 5'                        |
| <i>gh</i>                | 172 53'    | 172 54'                       |
| <i>ge</i>                | 157 16'    | 157 27'                       |
| <i>Ph</i>                | 124 25'    | 124 44'                       |
| <i>hk</i>                | 173 57'    | 173 52'                       |
| <i>hl</i>                | 168 14'    | 168 24'                       |
| <i>he</i>                | 164 23'    | 164 24'                       |
| <i>ie</i>                | 168 10'    | 167 48'                       |
| <i>ke</i>                | 170 26'    | 170 37'                       |
| <i>le</i>                | 176 9'     | 176 2'                        |
| <i>ee</i> (Endkante)     | 107 19'    | 107 16'                       |
| <i>st</i>                | 172 44'    | 172 $\frac{1}{3}$ (annähernd) |
| <i>sw</i>                | 168 26'    | 168 21'                       |
| <i>se</i>                | 152 43'    | 152 45'                       |
| <i>te</i>                | 159 59'    | 160 $\frac{1}{4}$ (annähernd) |
| <i>we</i>                | 164 17'    | 164 1'                        |
| <i>eb</i>                | 142 14'    | 142 48'                       |
| <i>ss</i> (Endkante)     | { 128 2'   | 128 2'                        |
|                          | { 143 55'. |                               |

ren  
berg  
ist u  
siren

IX.

Jen  
net,  
bild  
mite  
sond  
vere  
um  
Sub  
gleic  
Misc  
an  
hat

stim  
sche  
nur,  
Dan  
Unv  
z. E

1)

Das Vorstehende sind die Resultate einer ausführlicheren Abhandlung, die in dem Jahrgang 1871 der Württembergischen naturwissenschaftlichen Jahreshefte abgedruckt ist und auf die ich diejenigen, die sich näher dafür interessieren, hiermit verweise.

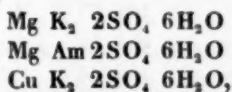
Tübingen, April 1871.

### IX. *Zur Isomorphie im triklinen Krystallsysteme; von G. Tschermak.*

Jene Körper, welche man heute als isomorphe bezeichnet, haben, wie bekannt, die Eigenschaft Mischkrystalle zu bilden. Vom tesseralen System abgesehen, haben die miteinander isomorphen Körper nicht vollkommen gleiche, sondern nur annähernd gleiche Krystallform. Dennoch vereinigen sie sich zu Mischkrystallen, deren Form wiederum sehr ähnlich ist den Formen der einzelnen gemischten Substanzen, ohne aber einer der letzteren vollkommen zu gleichen. Die Form des Mischkrystalles hängt ab von dem Mischungsverhältniß, die Variation ist aber, wie P. Groth an überchlorsauren und übermangansauren Salzen gezeigt hat <sup>1)</sup>, nicht proportional jenem Verhältnisse.

Die bisherigen Erfahrungen erlauben noch nicht, zu bestimmen, wie groß die Differenz in der Form der sich mischenden Körper im äußersten Falle seyn kann, man weiß nur, daß Unterschiede bis zu mehreren Graden vorkommen. Dann aber erscheinen die Mischkrystalle gewöhnlich mit Unvollkommenheiten behaftet. Diese Erfahrung macht man z. B. bei manchen Salzen der Pikromeritreihe.

Die Salze



1) Diese Annalen Bd. 133 S. 193.

welche im monoklinen Systeme krystallisiren, haben die Elemente <sup>1)</sup>

$$\begin{aligned} a : b : c &= 0,7420 : 1 : 0,5003, \beta = 104^\circ 55' \\ &0,7376 : 1 : 0,4891 \quad 107^\circ 6' \\ &0,7701 : 1 : 0,4932 \quad 108^\circ 4'. \end{aligned}$$

Sie vereinigen sich zu Mischkrystallen, obgleich in dem Winkel  $\beta$  sich Unterschiede bis zu  $3^\circ$  finden. Die Mischkrystalle sind aber häufig unvollkommen. Die Flächen erscheinen oft gebrochen, so dafs nur wenige eine Messung gestatten. Die entsprechenden isomorphen selensauren Salze zeigen nach den Messungen von Topsøe <sup>2)</sup> in dem Winkel  $\beta$  Unterschiede bis zu  $3^\circ 18'$ .

Während sich über die mögliche Gröfse des Formenunterschiedes isomorpher Substanzen nichts im Voraus bestimmen läfst, steht dagegen fest, dafs die sich mischenden Körper demselben Symmetriegesetze gehorchen, dafs sie demselben Krystallsysteme angehören müssen. So würden zwei, wenngleich chemisch ähnliche Verbindungen sich nicht vereinigen, wenn die eine in Würfeln, die andere in Rhomboëdern krystallisirt, wenn auch das letztere dem Würfel ungemein nahe stände.

Bei der Variation innerhalb desselben Krystallsystems kann der Fall eintreten, dafs innerhalb der Gränze der Variation eine Form liegt, welche einem anderen Systeme angehört. Es ist denkbar, dafs zwei isomorphe Körper vorkommen, deren einer ein Rhomboëder von  $89^\circ$ , der andere ein Rhomboëder von  $91^\circ$  Kantenwinkel zeigt. Das erstere Rhomboëder gehört zu den sogenannten spitzen, das zweite zu den sogenannten stumpfen Rhomboëdern. Werden sich diese beiden Körper auch zu Mischkrystallen vereinigen? Höchst wahrscheinlich, denn unsere Erfahrung spricht nicht im geringsten gegen die Möglichkeit. Man hat sich allerdings gewöhnt, zwischen spitzen und stumpfen

1) Nach Murmann, Rötter, Brooke, Sitzungsbericht der Wiener Akad. Bd. 34 S. 135.

2) *Krystallografisk kemiske Undersøgelser over de selensure Salte*, Kjøbenhavn 1870.

Rhomboëdern zu unterscheiden, indem man als Gränze das Rhomboëder von  $90^\circ$  annahm; aber in der Natur existirt diese Scheidewand nicht, die Reihe der möglichen Rhomboëder ist eine continuirliche und es giebt keinen Gegensatz zwischen stumpfen und spitzen Rhomboëdern. Der Krystallograph findet zwischen den beiden genannten Formen keinen anders gearteten Unterschied als zwischen denen des Calcites und des Siderites, welche isomorph sind. Wenn man in dem genannten Beispiel, parallel den Rhomboëderkanten, Krystallaxen gelegt denkt, so bilden dieselben bei dem einen Rhomboëder drei gleiche Winkel von je  $89^\circ$ , bei dem anderen von je  $91^\circ$ .

Das angeregte Beispiel will nur sagen, dafs, wofern in einem Krystallsystem irgend ein Axenwinkel variabel ist, er auch durch die  $90^\circ$  hindurch variiren kann, folglich der eine von zwei isomorphen Körpern ganz wohl einen stumpfen Winkel dort zeigen kann, wo der andere einen spitzen hat, und dafs nur der Unterschied beider Winkel in Betracht kömmt.

Dieser Satz soll auf einen Fall im triklinen System vorbereiten. Zwei isomorphe Körper dieses Systems haben gar keinen Winkel gemeinsam, anders gesagt, sie sind in allen krystallographischen Elementen verschieden, sowohl die Axenverhältnisse als die Winkel der drei Krystallaxen sind bei dem einen Körper andere als bei dem zweiten. Man wird daher öfters auf gröfsere Winkelunterschiede gefafst seyn müssen, als in den anderen Systemen. Diefs zeigen auch Topsoe's Messungen an triklinen selensauren Salzen,

Die interessantesten Körper des triklinen Systems sind gegenwärtig die Plagioklase, die triklinen Feldspathe. Diese verhalten sich, wie ich vor sechs Jahren ausführlich zeigte, in chemischer Hinsicht wie Gemische zweier Substanzen. Die eine Substanz erscheint im Albit, die zweite im Anorthit nahezu rein. Alle triklinen Feldspathe haben Krystallformen, welche denen des Albites und des Anorthites ähnlich sind. Ich sprach daher die Ansicht aus, dafs der Albit

und Anorthit isomorph, die übrigen Plagioklasse Gemische dieser beiden seyen.

Die Aehnlichkeit der Formen zeigte ich schon bei einer anderen Gelegenheit durch Vergleichung der Kantenwinkel <sup>1)</sup>. Dabei wurde auch hervorgehoben, dafs dort, wo der Albit den stumpferen Winkel  $92^{\circ} 36'$  hat, der Anorthit den schärferen von  $89^{\circ} 27'$  zeige.

Zur Vervollständigung mögen hier aber auch die Axenverhältnisse und Axenwinkel für den Albit, den Oligoklas vom Vesuv und den Anorthit nach den neuesten Messungen von vom Rath und von Kokscharow angeführt werden.

Albit  $a : b : c = 0,6366 : 1 : 0,5582$

Oligoklas v. V.  $= 0,6322 : 1 : 0,5525$

Anorthit  $= 0,6347 : 1 : 0,5501$

Albit  $\alpha = 94^{\circ} 15' \quad \beta = 116^{\circ} 47' \quad \gamma = 87^{\circ} 52'$

Oligoklas  $93^{\circ} 4' \quad 116^{\circ} 23' \quad 90^{\circ} 4'$

Anorthit  $93^{\circ} 13' \quad 115^{\circ} 55' \quad 91^{\circ} 12'$

Vergleicht man zuerst die Elemente für Albit und Anorthit mit einander, so erkennt man geringere Verschiedenheiten in den Axenlängen, gröfsere Unterschiede in den Axenwinkeln und hier zeigt sich in  $\alpha$  und  $\beta$  eine geringere Differenz, der Winkel  $\gamma$  hingegen, welcher bei der gewöhnlichen Aufstellung der Krystalle in einer schief gegen den Beobachter abfallenden Ebene liegt, differirt um  $3^{\circ} 20'$ , ein Unterschied, der auch bei anderen isomorphen Körpern vorkommt, der Winkel variirt aber in der Weise, dafs während er beim Albit ein spitzer ist, er beim Anorthit ein stumpfer wird. Ist nun dieser letztere Umstand ein Grund dagegen, Albit und Anorthit für isomorph zu halten, ein Grund gegen die Annahme, dafs die beiden Körper Mischkrystalle liefern können? Keineswegs. Allerdings liegt zwischen den beiden Werthen von  $\gamma$  der Winkel von  $90^{\circ}$ , aber dies hat im vorliegenden Falle nichts anderes zu bedeuten, als wenn der Winkel von  $70^{\circ}$  dazwischen läge. Die beiden übrigen Winkel constant genommen kann der

1) Sitzungsberichte der Wiener Akad. Bd. 60, S. 915, und diese Annalen Ergänz. Bd. 5, S. 174.

Winkel  $\gamma$  unbeschränkt variiren, auch wenn er geradezu  $90^\circ$  würde, bleibt die Form triklin <sup>1)</sup>. Vielleicht könnte Jemand dadurch irre werden, dafs er annimmt, durch die Variation der Form vom Albit zum Anorthit könne die monokline Form des Orthoklas entstehen, für welchen  $a:b:c=0,6586:1:0,5559$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=116^\circ 7'$ ,  $\gamma=90^\circ$  und demnach der frühere besprochene Fall eintreten, dafs die supponirte Variation sich durch ein anderes Symmetrieverhältnifs bewegt. Obgleich die Form des Orthoklas nicht zwischen den beiden anderen genannten liegt, so könnte man den Fall doch annehmen. Er würde aber, wie schon früher an einem Beispiele gezeigt wurde, gar keinen Einwurf gegen die Isomorphie von Albit und Anorthit begründen. Endlich könnte als Gegengrund hervorgehoben werden, dafs bei einer bestimmten Aufstellung die gegen den Beobachter zulaufende Krystallaxe beim Albit sich nach rechts, beim Anorthit aber nach links neigt. Diefs wäre aber mit anderen Worten dasselbe, was früher bezüglich des Winkels  $\gamma$  gesagt wurde, dafs er bei dem einen spitz, bei dem anderen stumpf sey. Das Gewicht würde hier nur in den Worten rechts und links liegen, die recht unvereinbar klingen. Dem ist aber abzuhelpfen. Man wählt die Fläche  $M$  als Querfläche 100,  $P$  als Längsfläche 010,  $K$  als Endfläche 001, was ja erlaubt ist, stellt die neue  $c$ -Axe aufrecht, die durch  $M$  hervorbrechende Axe gegen den Beobachter. Jetzt lautet der Unterschied nicht mehr rechts und links, sondern die neue  $a$ -Axe variirt wie bei monoklinen Krystallen auf- und abwärts.

Die vorigen Andeutungen genügen wohl zu zeigen, dafs nach den bisherigen Erfahrungen kein Grund dagegen spricht, Albit und Anorthit isomorph zu nehmen, also nichts gegen die Möglichkeit spricht, dafs diese beiden Verbindungen Mischkrystalle bilden. Beweisen läfst sie sich durch künstliche Herstellung von Mischkrystallen allerdings noch nicht, so wenig wie beim Calcit und Siderit.

1) Dieser Fall kann nach vom Rath's Messungen bei einem Oligoklas eintreten. Er bedingt aber keineswegs ein besonderes Krystallsystem.

Ist diese Möglichkeit zugegeben, dann läßt sich auch nichts dagegen einwenden, wenn Körper, deren Formen denen des Albits und des Anorthites nahe stehen, und welche chemisch wie Mischungen dieser beiden zusammengesetzt sind, als isomorphe Mischungen von Albit und Anorthit erklärt werden. Der Oligoklas vom Vesuv ist ein hierher gehöriges Beispiel. Die angeführten krystallographischen Elemente zeigen, daß er in vielen seiner Winkel zwischen dem Albit und Anorthit steht. Obgleich er nach vom Rath's Analyse nur 14,3 Proc. Anorthitsubstanz enthält, ist er doch in der Form dem Anorthit näher als dem Albit. Nach den Erfahrungen, welche wir P. Groth verdanken, befremdet dies nicht mehr und ist geeignet, eine bekannte Erscheinung am Albit zu deuten.

Dieses Mineral zeigt fast immer sehr gestörte Formen. Gute Krystalle gehören zu den größten Seltenheiten, so daß es G. vom Rath erst in der letzten Zeit gelang, zufriedenstellende Messungsergebnisse zu erhalten.

Da nun der Albit immer kleine Mengen von Kalkerde enthält, welche einer Anorthitbeimischung entsprechen, und da diese Beimischung nach dem Beispiele Oligoklas zu urtheilen, stark umgestaltend wirkt, so darf man die Störungen beim Albit durch jene Beimischungen veranlaßt annehmen. Ohne Zweifel werden weitere Beobachtungen in Bezug auf die Form und die physikalischen Eigenschaften der Zwischenglieder wichtige Beziehungen dieser zum Albit und Anorthit erkennen lassen. Die frühere Auseinandersetzung erklärt es, warum ich die Einwürfe, welche Hr. Prof. vom Rath gegen den Isomorphismus der Plagioklasse früher und noch zuletzt erhoben hat, nicht für begründet halte. Er sagt nämlich bei Besprechung der Frage, ob der Oligoklas vom Vesuv als eine isomorphe Mischung des reinen Natron- und des reinen Kalkfeldspathes angesehen werden könne<sup>1)</sup>: »Wenn überhaupt von einer Beziehung der fundamental verschiedenen Systeme des Albits und Anorthits die Rede seyn kann . . . .« ferner: »Ueberhaupt

1) Diese Annalen Bd. 138 S. 484.

ist  
der  
sch  
die  
sey  
For  
kla  
min  
der  
ison  
mö  
zwi  
nich  
dam  
eine  
grün  
abg  
spit  
neig  
Rec  
das  
Unt  
Ges  
es s  
der  
wei  
per  
nige  
derr  
dam  
Cita  
inde  
vers  
form

1)  
2)

ist nicht recht einzusehen, wie man sich eine Vermittelung der Formen des Albits und Anorthits denken solle. Zwischen die beiden widersinnig geneigten  $P$ -Flächen würde die monokline Stellung des  $P$  beim Orthoklas zu setzen seyn, und jedenfalls dieser letztere dem Albit in seiner Form näher verwandt erscheinen, als der Albit dem Oligoklas und Anorthit«. Ferner in der letzten Nummer seiner mineral. Mittheilungen <sup>1)</sup>: »Wie indess auch die Frage, ob der Oligoklas eine selbstständige Feldspathspezies oder eine isomorphe Mischung von Albit und Anorthit sey, ausfallen möge, es wird dadurch die oben erwähnte Verschiedenheit zwischen den Formen der beiden letztgenannten Mineralien nicht berührt, — eine Verschiedenheit, welche man fundamental nennen kann, insofern sie sich auf den Gegensatz eines stumpfen oder spitzen Winkels des Axenkreuzes gründet. Wenn wir nämlich das aus den Flächen  $TIPx$  abgeleitete Axensystem (mit  $c$  vertikal) so stellen, daß der spitze Winkel der Axen  $a$  und  $b$  zur Rechten liegt, so neigt beim Anorthit die Axe  $b$  zur Linken, beim Albit zur Rechten hinab«. An einer anderen Stelle findet er sogar das Beispiel vom rechten und linken Handschuh auf diesen Unterschied anwendbar. Das letztere ist freilich Sache des Geschmacks. Ich muß aber ausdrücklich bemerken, daß es sich im vorliegenden Falle gar nicht um den Unterschied der beiden Formen an sich handelt, sondern darum, ob sie so weit ähnlich sind, daß man annehmen darf, die beiden Körper seyen isomorph, können sich zu Mischkrystallen vereinigen. Den Unterschied habe ich niemals übersehen, sondern mehrfach constatirt. Hinsichtlich der Ausdrücke »fundamentale Verschiedenheit« und »widersinnig« im ersten Citate hatte ich Hrn. vom Rath anfänglich mißverstanden, indem ich meinte, er irre sich in Folge der hergebrachten verschiedenen Aufstellung der Albit- und der Anorthitform <sup>1)</sup>. Darauf erfolgte von Seite des Hrn. vom Rath

1) Diese Annalen Ergänzungsband V, S. 432.

2) Sitzungsbericht der Wiener Akademie Bd. 60, S. 915.

eine Entgegnung, deren Form mich jenes Mißverständniß bedauern läßt, sowie den ganzen Streit, welcher an der Sache, wie sie vor sechs Jahren stand, nichts geändert hat.

### X. Ueber die Darstellung reiner Chromsäure; von Emil Zettnow.

Mancherlei Methoden sind zur Darstellung von Chromsäure vorgeschlagen worden; alle jedoch ergeben ein Präparat, welches nur schwierig völlig rein zu erhalten ist, besonders wenn es sich um die Darstellung etwas größerer Quantitäten handelt, und welches zu seiner Darstellung eine nicht im Verhältniß zur Ausbeute stehende, bedeutende Menge von Reagentien erheischt.

Kuhlmann<sup>1)</sup> schlägt vor, chromsauren Baryt durch Schwefelsäure zu zersetzen, und es liefert diese Methode, wie ich durch mehrere Versuche fand, fast die theoretisch berechnete Ausbeute; die erhaltene wässrige Lösung der Chromsäure ist jedoch leicht entweder schwefelsäure- oder bei deren Abwesenheit barythaltig; das genaue Ausfällen des einen Stoffes durch den andern, das lange Auswaschen des Niederschlages, das Concentriren der verdünnten Lösungen machen diese Methode zu einer in der Praxis unangenehmeren und langwierigeren, als es auf den ersten Blick den Anschein hat.

Da das rothe chromsaure Kali in fast reinem Zustande und zu billigem Preise (jetzt 1000,0 = 14 Sgr.) im Handel sich vorfindet, so wurde zuerst von Fritzsche 1839<sup>2)</sup>, dann von Warrington 1842<sup>3)</sup> und Traube 1847<sup>4)</sup> die

1) Dingler, polyt. Journ. Bd. CL, S. 418.

2) Pharmaceut. Centralblatt f. 1839, S. 828.

3) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIV, S. 266.

4) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVI, S. 165.

Chromsäure aus diesem Salz mit Hülfe von Schwefelsäure abgeschieden, konnte jedoch nur schwierig von Schwefelsäure und Kali befreit werden, so dafs oft Salze, mittelst einer solchen Säure dargestellt, als chromsaure beschrieben wurden, während es in Wirklichkeit schwefelsaure waren, durch beigemengte Chromsäure gelb gefärbt.

Um die Ausbeute an Chromsäure kennen zu lernen, welche man nach der Traube'schen Methode, der bisher praktischsten von allen, erhält, verfuhr ich genau nach derselben, erwärmte 500,0 rothes chromsaures Kali mit 1250 CC. Wasser und 1750,0 = 960 CC. Schwefelsäure von 1,83 spec. Gew. bis zur Lösung und liefs über Nacht das doppelt schwefelsaure Kali auskrystallisiren. Die Mutterlauge alsdann erwärmt, mit 2000,0 = 1100 CC. Schwefelsäure und hierauf mit Wasser bis zur Auflösung der gefällten Chromsäure versetzt, bis zum Erscheinen der Krystallhaut abgedampft, lieferte bei der ersten Krystallisation Chromsäure in kleinen bräunlichrothen Krystallen, welche nach dem Trocknen auf einem Ziegelstein 203,0 wogen; bei der zweiten nach weiterem Abdampfen lange Nadeln, deren Gewicht nach dem Trocknen 98,0 betrug. Aus der grünen Mutterlauge krystallisirte bei weiterem Abdampfen nichts mehr heraus. Es wurden also 301,0 = 87,7 Proc. von der berechneten Menge rohe mit etwas Kali und Schwefelsäure verunreinigte Chromsäure erhalten, und ist es nach den bisherigen Methoden ohne bedeutenden Verlust an Chromsäure nicht möglich, aus derselben ein reines Product zu erzielen.

Da die Menge der Schwefelsäure nach der Traube'schen Vorschrift eine sehr bedeutende ist (auf 1 Theil chromsaures Kali  $3\frac{1}{2} + 4 = 7\frac{1}{2}$  Th. Schwefelsäure), so stellte ich eine Reihe von Versuchen an, um die geringste Menge Wasser und Schwefelsäure kennen zu lernen, welche zur Zersetzung des Salzes nothwendig ist und fand, dafs auf 300,0 rothes chromsaures Kali mindestens 375 CC. Schwefelsäure von 1,83 spec. Gew. = 685,0 nöthig sind und dafs man besser 400 CC. = 732,0 nimmt, während die erfor-

derliche Quantität Wasser 500 CC. beträgt. Wendet man weniger Schwefelsäure an, so erhält man zuerst eine Krystallisation von doppeltchwefelsaurem Kali, auf welcher sich alsdann ein Doppelsalz von schwefel- und chromsaurem Kali absetzt. Vermindert man die Quantität des Wassers, so krystallisirt leicht etwas Chromsäure heraus. Hienach sind zur Abscheidung des Kalis auf 1 Molecül rothes chromsaures Kali etwas mehr als 6 Molecüle Schwefelsäure erforderlich oder auf 1 Th. desselben  $2\frac{1}{2}$  Th. Schwefelsäure.

Um das in der Mutterlauge befindliche schwefelsaure Kali beim Eindampfen der Flüssigkeit in Auflösung zu erhalten, bedarf man statt 4 Th. Schwefelsäure nach Traube einer bedeutend geringeren Menge und kommt mit 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Th. aus, so daß man auf 1 Th. chromsaures Kali in Summa  $3\frac{1}{2}$  bis 4 Th. Schwefelsäure zur Zersetzung nöthig hat. Aufser der Ersparung an Schwefelsäure hat die Anwendung geringerer Mengen derselben noch den höher anzuschlagenden Vortheil, daß man in denselben Gefäßen fast doppelt so große Mengen chromsaures Kali verarbeiten kann als bisher.

Zur Beseitigung des der rohen Chromsäure anhängenden Kalis und der Schwefelsäure dient vortrefflich starke, reine Salpetersäure, welche, wenn ich nicht irre, Bunsen in rauchendem Zustande zuerst zu diesem Zwecke benutzt hat. Dieselbe muß jedoch von salpetriger und Untersalpetersäure frei seyn und darf kein bedeutend niedrigeres spec. Gewicht als 1,45 besitzen, da sie sonst auf die Chromsäure zu lösend einwirkt. Man erhält Salpetersäure von dieser Stärke leicht durch Destillation gleicher Volumina von englischer Schwefelsäure und käuflicher Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht. Als ein Versuch mit je 400 CC. der betreffenden Säuren angestellt wurde, waren nach fünf Minuten langem heftigem Kochen die zuerst auftretenden rothen Dämpfe und die Reaction auf Chlor verschwunden und es destillirte farblose Salpetersäure über, deren Menge nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden 280,0 betrug bei 1,495 spec. Gewicht; nach fernerer einstündiger Destillation erhielt ich noch 102,0 von 1,375 spec. Gew., welche zum ersten Theil gefügt,

382,0  
Salpe  
und i  
saure  
F  
zwe  
3  
werd  
felsä  
Stun  
giefst  
den  
bis  
Chro  
hier  
Floc  
bis  
Chro  
schie  
kann  
und  
etw  
eine  
Men  
Tre  
sich  
aus  
Lö  
läu  
sen  
Zur  
eig  
Zie  
sau  
re  
Dr  
bis

382,0 von 1,466 spec. Gew. = 260 CC. lieferten. Diese Salpetersäure löst sehr wenig Chromsäure, dagegen leicht und in nicht unbedeutender Menge schwefel- und salpetersaures Kali auf.

Folgende Methode ist zur Darstellung reiner Chlorsäure zweckentsprechend:

300,0 käufliches rothes chromsaures Kali in Stücken werden mit 500 CC. Wasser und 420 CC. englischer Schwefelsäure bis zur Auflösung erhitzt. Wenn nach 10 bis 12 Stunden das saure schwefelsaure Kali auskrystallisirt ist, gießt man die Mutterlauge ab, läßt sie während 1 bis 2 Stunden möglichst abtropfen und wäscht die Salzmasse mit 10 bis 12 CC. Wasser; alsdann erwärmt man die Lösung der Chromsäure auf 80 bis 90°, fügt 150 CC. Schwefelsäure hierauf allmählig soviel Wasser hinzu, bis die in rothen Flocken gefällte Chromsäure sich klar gelöst hat, und dampft bis zur Krystallhaut ab. Nach 10 bis 12 Stunden hat sich Chromsäure in bräunlichrothen kleinen Krystallen abgeschieden, von welchen man die Mutterlauge klar abgießen kann. Durch weiteres Eindampfen erhält man eine zweite und dritte Krystallisation. Die zweite bildet gewöhnlich etwas größere federartige Krystalle, während die dritte aus einer geringen, jedoch in sehr langen Nadeln krystallisirten Menge Chromsäure von scharlachrother Farbe besteht. Zur Trennung der Mutterlauge von den Krystallen bedient man sich zweckmäßig eines Trichters, in dessen Spitze man ein aus dünnem Platinblech gefertigtes und mit vielen feinen Löchern versehenes kleines Filter einsetzt. Die Mutterlauge läuft in einem Strahle ab, ohne daß Chromsäure mitgerissen wird. Es ist vortheilhaft ohne Luftdruck zu filtriren. Zur weiteren Trennung der Mutterlauge von der Chromsäure eignet sich besser als jede andere Vorrichtung ein trockner Ziegelstein. Die Kraft, mit welcher er die Mutterlauge einsaugt, ist sehr bedeutend und wird die Chromsäure viel reiner, als wenn man sie durch Filtration unter hohem Druck von der Mutterlauge zu befreien sucht. Nach 12 bis 24 Stunden ist die Chromsäure bei Anwendung von

zwei Ziegelsteinen, damit sie nicht eine zu dicke Schicht bildet, und Bedeckung und Glasplatten, ein völlig trocknes Pulver, welches man in eine Porcellanschaale bringt, nach und nach mit 50 CC. reiner Salpetersäure von 1,46 spec. Gewicht übergießt, mit einem Glasstabe durcheinander mengt, bis es gleichmäßig feucht ist und schließlich auf einen neuen Ziegelstein mit Hülfe eines Hornlöffels bringt. Erweist sich nach 12 Stunden die Chromsäure bei einer angestellten Probe noch nicht völlig frei von Schwefelsäure und Kali, so genügt eine Wiederholung der Operation mit 25 CC. Salpetersäure, um diese Beimengungen völlig zu entfernen. Zur Verjagung der anhängenden Salpersäure erhitzt man die Chromsäure im Sandbade in einer Porcellanschaale zuerst gelinde unter stetem Rühren, dann stärker, bis die einzelnen Krystalle völlig trocken erscheinen, nicht mehr aneinander haften und Dämpfe von Salpetersäure weder durch den Geruch noch durch Ammoniak mehr nachzuweisen sind. Die Krystalle von allen 3 Krystallisationen haben alsdann ein gleiches Ansehen. Nach dieser Methode erhielt ich folgende Resultate:

a) 300,0 chromsaures Kali lieferten:

186,0 rohe Chromsäure = 91,2 Proc.

175,0 von Schwefelsäure und Kali-freie, jedoch noch Salpetersäure haltige

172,0 reine, trockne Chromsäure = 84,3 Proc.

b) 300,0 chromsaures Kali lieferten:

188,0 rohe Chromsäure = 92,1 Proc.

176,0 gereinigte

173,3 reine und trockne Chromsäure = 85 Proc.

c) 600,0 chromsaures Kali lieferten:

379,5 rohe Chromsäure = 93 Proc.

253,0 gereinigte

347,0 reine trockne Chromsäure 85 Proc.

Hat sich nach einigen Operationen eine gewisse Menge grüne Mutterlauge angesammelt, so kann man dieselbe statt reiner Schwefelsäure benutzen. Ihr spec. Gewicht beträgt im Durchschnitt 1,66 bis 1,67 und man kann auf 300,0

chromsaures Kali 800 CC. derselben und 500 CC. Wasser zur Zersetzung nehmen. Nach dem Auskrystallisiren des doppelt schwefelsauren Kalis fügt man 400 CC. hinzu, dampft zur Krystallhaut ab usw.

Erhalten wurden bei Versuch

- |                          |            |
|--------------------------|------------|
| a) 200,0 rohe Chromsäure | = 98 Proc. |
| 184,0 reine, trockne     | 90,2 Proc. |
| b) 202,0 rohe Chromsäure | 99 Proc.   |
| 184,5 reine Chromsäure   | 90,4 Proc. |

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß man bei Anwendung von Mutterlauge statt Schwefelsäure etwa 5,5 Proc. mehr Ausbeute erhält; wohl deshalb, weil die Mutterlauge mit Chromsäure gesättigt ist und bei der Benutzung keine neue Chromsäure mehr aufnehmen kann. Bei längerem Stehen der von verschiedenen Operationen herrührenden Mutterlauge setzt sich allmählig noch eine gewisse Quantität Chromsäure ab.

Erhitzt man reine Chromsäure im Platintiegel vorsichtig unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe unter zeitweiliger Entfernung der Lampe, um eine Erhitzung der Tiegelswände zu vermeiden, so gelingt es leicht eine größere Quantität zum Schmelzen zu bringen, ohne daß eine Sauerstoffentwicklung statt findet. Die Chromsäure zieht sich beim Erkalten stark zusammen, dringt jedoch dennoch in feine Vertiefungen ein, so daß, wenn man dieselbe auf eine erwärmte Glasplatte, in der sich Schriftzüge eingätzt befinden, gießt, man von letzteren einen Abguß erhält. Vorsichtig geschmolzen löst sich die Chromsäure völlig klar und ohne die den chromsauren Chromoxydsalzen eigenthümliche bräunliche Farbe in Wasser auf. Läßt man 15 bis 20,0 geschmolzene Chromsäure mit eingesenktem Thermometer ruhig erkalten, so sinkt die Temperatur bis 170° bis 172° C. ehe die Krystallisation und das Erstarren, wobei die Temperatur auf 192 bis 193° steigt, beginnt.

Berlin d. 28. Mai 1871.

**XI. Ueber das specifische Gewicht reiner Chromsäure und einiger Lösungen derselben;  
von Emil Zettnow.**

Das specifische Gewicht von geschmolzener Chromsäure bestimmte Safarik <sup>1)</sup> bei 20° C. und unter Anwendung von 6,4 zu 2,879, eine Zahl, welche mit der von Bödecker gefundenen übereinstimmen soll. Da an der betreffenden Stelle nicht erwähnt ist, auf welche Weise die Chromsäure dargestellt und in welcher Form sie angewendet ist, so bestimmte ich das spec. Gewicht sowohl von der Chromsäure als von einigen ihrer wässerigen Lösungen.

Zur Bestimmung des spec. Gewichts fester Körper bediene ich mich des käuflichen geruchlosen Benzins, welches in Folge seines niedrigen Siedepunktes (62° bis 66°) ohne belästigenden Geruch schnell verdunstet, ein leichtes Auskochen ermöglicht und sehr niedrig im Preise steht (1000,0 = 8 Sgr.). Chromsäure wird weder in der Kälte noch in der Hitze von demselben im geringsten verändert, sobald man etwaige Spuren von Wasser aus dem käuflichen Producte durch Digestion mit etwas Chlorcalcium und Filtriren entfernt. Das spec. Gewicht des verwendeten Benzins betrug im Mittel aus 10 Versuchen bei 17° bis 18° C. 0,6852 und wurden zur Bestimmung desselben, sowohl für Benzin als für die wässerigen Lösungen der Chromsäure, Kolben verwendet, welche bis zu einer Marke 200,0, 100,0 oder 50,0 Wasser von 17,5° C. füllten. Die Bestimmung geschah, wenn nicht anders bemerkt ist, stets bei einer Zimmertemperatur von 17° bis 18° C. und es wurde, sobald die Wägung geschehen, ein Thermometer in das Kölbchen gesenkt, um zu sehen, ob die Temperatur dieselbe wie die der umgebenden Luft ist. Das grösste spec. Gewicht des Benzins wurde zu 0,6855, das niedrigste zu 0,6851 gefunden.

1) Journ. f. pract. Chem. Bd. 90, S. 15.

Zur Bestimmung des spec. Gewichts der festen Chromsäure bediente ich mich des gebräuchlichen kleinen Platintiegels, welcher mit einem Henkel von haardickem Kupferdraht versehen war und mittelst eines solchen auch an der Waage aufgehängt wurde. Um zu verhindern, daß die Chromsäure beim Abwägen und Eintragen Wasser anzüge, wurde eine Quantität derselben scharf getrocknet, in einem warmen Glase verwahrt, erkaltet, tarirt, eine gewisse Menge von derselben unmittelbar in den mit Benzin gefüllten Tiegel geschüttet und durch erneute Wägung der Gewichtsverlust bestimmt.

I. 1,944 krystallisirte Chromsäure, in Benzin geschüttet, mit Platindraht tüchtig umgerührt, zeigte bei  $17,5^{\circ}$  einen Gewichtsverlust von 0,480 unter Benzin = 0,7005 unter Wasser; das spec. Gewicht ist also = 2,775.

II. 2,0695 derselben Säure, ebenso behandelt wie I, verloren unter Benzin 0,5107, entsprechend unter Wasser 0,7453; es ist also das spec. Gewicht = 2,777.

III. Als No. 2 bis zur Gewichtsconstanz ausgekocht wurde, betrug der Verlust unter Benzin 0,5088, entsprechend 0,7425 unter Wasser; das spec. Gewicht stieg also auf 2,787.

IV. 5,5 krystallisirte Säure verloren durch Auskochen unter Benzin 1,353 entsprechend 1,9745 unter Wasser; es ergibt sich also das spec. Gewicht zu 2,785.

V. 3,204 geschmolzene Chromsäure in 4 Stücken wurden ausgekocht; standen alsdann 2 Tage im Benzin unter dem Exsiccator, zeigten, von Neuem ausgekocht, keine Aenderung des Gewichtes. Sie hatten 0,783 unter Benzin = 1,1427 unter Wasser verloren; es beträgt also das spec. Gewicht 2,804.

VI. 8,008 geschmolzene Chromsäure in 7 Stücken auf dieselbe Weise wie bei V behandelt, verloren 1,96 unter Benzin = 2,8605 unter Wasser; es beträgt also das spec. Gewicht 2,800.

VII. Als 100,0 krystallisirte Chromsäure mit 50,0 Wasser übergossen wurden, stieg die Temperatur um  $11^{\circ}\text{C.}$ ,

nämlich von 15° auf 26° C. und der größte Theil der Chromsäure löste sich zu einer schwarzen Flüssigkeit mit metallisch grünlichem Reflexe auf. Das spec. Gewicht dieser gesättigten Lösung, durch Wägungen von 10 und 50 CC. bestimmt, ergab sich im Mittel von 6 Wägungen zu 1,7023; das höchste spec. Gewicht betrug 1,7028, das niedrigste 1,7020. Der Gehalt der Lösung an Chromsäure, durch Verdampfen der Lösung im Luftbade bis zur Gewichtsconstanz bestimmt, betrug 62,23 Proc.; denn

a) 6,592 Lösung hinterließen 4,1045 Chromsäure oder 62,25 Proc.

b) 6,085 Lösung hinterließen 3,7865 Chromsäure oder 62,21 Proc.

VIII. Als ein Theil der Lösung unter VII mit Wasser verdünnt wurde, zeigte sich noch eine geringe Temperaturerhöhung und es betrug das spec. Gewicht

bei 22° C. a) 1,34416 b) 1,34412

bei 19,2 " 1,3448;

während der Gehalt an Chromsäure sich zu 37,8 Proc. ergab; es hinterließen nämlich

a) 9,4155 Lösung = 3,5605 Chromsäure = 37,82 Proc.

b) 9,7035 " = 3,6650 " = 37,77 "

IX. Eine noch verdünntere Lösung zeigte folgendes spec. Gewicht

bei 9,7° C. = 1,22384

" 15,2 " = 1,22100

" 18,6 " = 1,21914

" 35,0 " = 1,20940,

bei einem Gehalt von 32,59 Proc. Chromsäure, da 3,871 Lösung 1,2615 Chromsäure hinterließen.

X. Eine Lösung vom spec. Gewicht

bei 12° C. = 1,20714

" 20,1 " = 1,20264

" 20,9 " = 1,20269

zeigte einen Chromsäuregehalt von 31,83 Proc.; denn 3,349 Lösung hinterließen 1,066 Chromsäure.

XI. Bei einem spec. Gewichte von 1,15692 und 1,15688 bei 19° betrug der Gehalt an Chromsäure 19,33 Proc.; denn es hinterliessen:

a) 4,502 Lösung = 0,8695 Chromsäure = 19,31 Proc.

b) 4,783 " = 0,9250 " = 19,34 "

XII. Der Gehalt an Chromsäure einer Lösung von 1,0957 spec. Gewicht bei 19,5° betrug 12,34 Proc.; denn es hinterliessen

a) 4,931 Lösung = 0,6095 Chromsäure = 12,36 Proc.

b) 4,722 " = 0,5815 " = 12,32 "

XIII. Es zeigte eine Lösung das spec. Gewicht

bei 14°,2 C. von 1,0694

" 18°,0 C. von 1,0679

und einen Gehalt an Chromsäure von 8,79 Proc., da 3,9855 Lösung 0,3505 Chromsäure hinterliessen.

XIV. Die verdünnteste der untersuchten Lösungen zeigte einen Chromsäuregehalt von 8,25 Proc., da 3,0615 an Rückstand von 0,2525 hinterliessen bei einem spec. Gewicht

von 1,0606 bei 16°,2 C.

von 1,0600 bei 17° C.

Berlin d. 20. Juni 1871.

## XII. Ueber die Darstellung von krystallisirtem Chrom; von Emil Zettnow.

An Stelle des Gemenges von violettem Chromchlorid mit Chlorkalium und Chlornatrium, wie es Wöhler<sup>1)</sup> zur Darstellung von krystallisirtem Chrom vorschlug, benutze ich das mit leichter Mühe zu erhaltende Doppelsalz von Chromchlorid mit Chlorkalium, welches beim Eindampfen einer wässrigen Lösung von Chromchlorid und Chlorkalium im Rückstand bleibt. Eine gewisse Menge von Chlorkalium

1) Ann. der Chem. und Pharm.

verhindert nämlich die Zersetzung des Chromchlorids beim Eindampfen völlig, so daß man eine schön violette Masse erhält, welche ohne Zersetzung scharf ausgetrocknet und geschmolzen werden kann, selbst nachdem dieselbe bei einem Versuche mindestens acht Stunden sich in glühendem Flusse befunden hatte, war ein Theil, und zwar der obere, der Luft ausgesetzt, noch schön violett und in Wasser klar löslich. Ein Zusatz von Chlornatrium ist nicht rathsam, ja es scheint sogar, als ob ein solcher die Zersetzung des Chromchlorids begünstigt und schädlich wirkt. Handelt es sich bei der Darstellung um eine möglichst große Ausbeute ohne Rücksicht auf die Schönheit der Krystalle, so kann man folgendermaßen verfahren:

100,0 rothes, käufliches, chromsaures Kali in erbsen- bis bohnen großen Stücken werden mit 300 C.C. roher Salzsäure und 150 C.C. Wasser übergossen und 75 bis 80 C.C. Alkohol von 80° hinzugefügt. Wenn die Flüssigkeit innerhalb 5 bis 10 Minuten unter Lösung und Reduction des chromsauren Kalis sich selbst zum Sieden erhitzt hat, wird dieselbe stark eingedampft, 160,0 bis 180,0 Chlorkalium hinzugefügt, das ganze in der Schale fast zur Trockne gebracht und alsdann in einem irdenen oder eisernen Tiegel völlig ausgetrocknet, bis eine über den Tiegel gehaltene Glasplatte durch entweichendes Wasser nicht mehr beschlägt. Die violette Masse wird etwas zerkleinert, in vier gleiche Theile getheilt und jeder Theil mit 50,0 klein geschnittenem Zinkblech gemengt. Diese Gemenge läßt sich in verschlossenen Flaschen aufbewahren, an der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zerfließt allmählig zu einer grünen Masse. In einen hell roth glühenden hessischen Tiegel trägt man als die erste Portion ein, und wenn diese in gutem Flusse ist, die zweite usw. Nach dem Eintragen des letzten Theiles erhält man den Tiegel noch  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden im Glühen, ohne daß das Zink allzu heftig siedet, rührt auch einige Male mit einem Eisendrahte um und läßt den Tiegel schließlich entweder langsam im Ofen erkalten, indem man die Züge schließt, oder schneller, indem man ihn

heraus  
man  
kehrt  
Chlor  
chlor  
Zink  
Austr  
nen.  
ihn  
welch  
währ  
gelös  
deute  
etwas  
Schw  
blau  
stark  
Krys  
conce  
regul  
Krys  
ser u  
jedoc  
saure  
nügen  
Härte  
V  
über  
men  
könn

heraushebt, gelinde aufstößt und ruhig erkalten läßt. Hängt man hierauf den Tiegeln mit der Oeffnung nach unten gekehrt in einen Eimer Wasser, so löst sich die grüne aus Chlorkalium, Chromoxyd und etwas unzersetztem Chromchlorid-Chlorkalium bestehende Schmelze schnell auf, der Zinkregulus fällt heraus und der Tiegel kann nach dem Austrocknen noch 3 bis 4 Mal zu demselben Zwecke dienen. Den Zinkregulus kocht man mit Wasser aus, bürstet ihn rein und legt ihn in rohe, verdünnte Salpetersäure, welche das auskrystallisirte Chrom ungelöst zurück läßt, während das mit dem Zink chemisch verbundene von ihr gelöst wird, wie die blaue Farbe der Flüssigkeit dies andeutet. Dafs diese Auflösung des Chroms nicht etwa von etwas der rohen Salpetersäure anhängender Salz- oder Schwefelsäure herrührt, beweist der Umstand, dafs dieselbe blaue Färbung der Flüssigkeiten bei Anwendung reiner, starker oder schwacher Salpetersäure eintritt, während die Krystalle weder von der rohen verdünnten noch von reiner concentrirter Salpetersäure angegriffen werden. Ist der Zinkregulus verschwunden, so erwärmt man die zurückbleibenden Krystalle mit etwas frischer Salpetersäure, wäscht mit Wasser und trocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 3,0 bis 4,0, jedoch erhält man schon bei Anwendung von 6,0 chromsauren Kali und Schmelzen über dem Gasgebläse eine genügende Menge, um einige physikalische Eigenschaften, wie Härte, Farbe, prüfen zu können.

Weiteres über denselben Gegenstand und besonders über die dem regulären System angehörenden Krystallformen des Chrom hoffe ich in Kurzem veröffentlichen zu können.

Berlin, 16. Mai 1871.

---

### XIII. *Apparat für das Trägheitsmoment;* *von A. Kurz.*

**D**er Begriff des Trägheitsmoments ist so wichtig und doch dem Vorstellungsbereiche manches Anfängers so entlegen, daß sich seine experimentelle Darlegung ebenso rechtfertigt wie die Versuche mit Atwood's Fallapparat. Ich habe nirgends einen Apparat hiezu ausgeführt gesehen, und machte mich deshalb im Vereine mit Hrn. Collegen Schmidt und der mechanischen Werkstätte unserer Industrieschule dahier an die Ausführung der in J. Müller's Lehrbuch Bd. I, S. 290 vorgetragenen Idee. Dieselbe gelang in folgender Weise (Siehe Fig. 3 und 4 Taf. IV):

Eine hölzerne Rolle hat drei Rinnen, die eine von 45 Centimeter, die beiden anderen von 90 Durchmesser; die eine der beiden letzteren direct für den Seidenfaden, der das Uebergewicht von 50 Gramm zu tragen hat, während eine seidene Schnur von 2<sup>mm</sup> Dicke an beide Enden je  $\frac{1}{2}$  oder je 2 Kilogramm tragend bezüglich um die Rinne am größeren oder kleineren Umfange gelegt wird. Die Rolle läuft zwischen Stahlspitzen, den Enden von zwei Schrauben, welche mit Gegenmuttern festgestellt werden. Die horizontale Platte von Eisenblech mit den vertikalen Trägern von Gußeisen (letztere fanden sich vorrätig) kann auf der Säule des Atwood'schen Fallapparates mit einer Schraube befestigt werden. S. d. Fig. in  $\frac{1}{2}$  wirklicher Gröfse.

Die zwei schon angedeuteten Versuche sollen bei gleicher Fallhöhe (185 Centimeter) dieselbe Fallzeit ergeben, wenn von der Reibung abstrahirt werden darf; während doch die Stahlspitzen einmal 1 Kilogramm, das andere Mal 4 Kilogramme zu tragen haben, wozu auch das Gewicht der Rolle (260 Gramm) kommt. So bekam ich wirklich nach viertägigem Stillstande des Apparates bei der größeren Belastung von 4 Kilogrammen und bei Anwendung des kleinen Uebergewichtes von 30 Gramm unbrauchbare Resultate, während

vorher und nach erneuter Oelung der Apparat gut functionirte.

Proben mit noch geringeren Uebergewichten als 30 Grm. waren also ausgeschlossen; und auch gröfsere als 50 Grm. wurden hier weggelassen wegen der zu geringen Fallzeit.

Man kann noch zwei Versuche mit den vorhin genannten verbinden, um die Formel  $2s = \gamma' \cdot t'^2 = \gamma'' \cdot t''^2$  zu bestätigen, indem man nämlich die zwei Halbkilogramme auf den kleineren Umfang (Radius  $\frac{1}{2}$ ), und hernach die zwei Doppelkilogramme auf den gröfseren (Radius 1) bringt. Hierdurch wird die Beschleunigung dem Begriffe des Trägheitsmomentes zufolge vorerst 4 mal so klein und hernach 4 mal so grofs, als in beiden obigen Versuchen, für welche  $2s = \gamma \cdot t^2$  gelten soll; vorausgesetzt freilich, dafs das Trägheitsmoment der hölzernen Rolle gegen die bleiernen Gewichte vernachlässigt werden darf. Daraus folgt dann

$$t' = 2t \text{ und } t'' = \frac{1}{2}t.$$

Ich stelle nun die Versuche, welche mehrmals wiederholt wurden, zusammen:

|  |                |   |               |    |
|--|----------------|---|---------------|----|
| Kilogramme                             | 1              |   | 4             |    |
| Radius                                 | $\frac{1}{2}$  | 1 | $\frac{1}{2}$ | 1  |
| Halbsekunden bei 30 Gramm Uebergewicht | $4\frac{1}{2}$ | 8 | 10            | 19 |
| bei 50 Gramm                           | $3\frac{1}{2}$ | 6 | 7             | 13 |

Discussion dieser Resultate:

1) Die Abweichungen 8 und 10, sowie 6 und 7 zeigen die Reihung an.

2) In den Verhältnissen  $4\frac{1}{2}$  zu 8,  $3\frac{1}{2}$  zu 6, wobei die Theile der vom Metronom geschlagenen Halbsecunden auf wenig sicherer Schätzung beruhen, zeigt sich auch der schon beregte Einfluss des Trägheitsmomentes der Rolle. Will man diesen in Erwägung ziehen, so kann man, 1 Grm. am Ende des Radius 1 als Einheit benutzend, etwas weni-

ger als  $\frac{1}{4}$  des Gewichtes der Rolle für deren Trägheitsmoment nehmen, das ist 60 Grm. So bekommt man

$$\frac{1}{\frac{1000}{4} + 60} \cdot t'^2 = \frac{1}{1000 + 60} \cdot t^2,$$

woraus

$$t' = \frac{1}{2} t \sqrt{\frac{1240}{1060}} = \frac{1}{2} t \cdot 1,08.$$

3) Ebenso käme hinsichtlich der Verhältnisse 10 zu 19 und 7 zu 13

$$\frac{1}{4000 + 60} t'^2 = \frac{1}{1000 + 60} \cdot t^2$$

woraus

$$t' = 2t \sqrt{\frac{1015}{1060}} = 2t \cdot 0,98.$$

4) Die theoretische Fallhöhe  $s$  bei 30 Uebergewicht (am Hebelarme 1), der trägen Masse  $\frac{1060}{g}$  und der Fallzeit von  $\frac{8}{2}$  Sekunden ergibt sich als

$$s = \frac{1}{2} \cdot \frac{30}{1060} g \cdot 16 = 2,22 \text{ Meter, statt } 1,85.$$

Die Fallzeit von 7 Halbsecunden würde schon zu wenig ergeben haben, nämlich 1,70

$$(g = 9,81).$$

5) Vergleicht man endlich das Uebergewicht 30 nebst der Fallzeit 8 mit dem Uebergewicht 50 nebst der Fallzeit 6, so kommt man auf die Producte

$$3 \cdot \left(\frac{8}{2}\right)^2 \text{ und } 5 \cdot \left(\frac{6}{2}\right)^2,$$

welche wirklich nahe übereinstimmen.

(Mügeth

H. r. s

einen  
beschr  
in we  
bis jet  
phytos  
dificat  
chen,  
Eisene  
brillen  
und m  
gefaßt  
ausges  
der A  
hält.

Be  
einem  
getatio  
tend  
ken r  
funger  
der a  
Reich  
vielm  
der fr  
ter N  
sandig  
sich ti  
aber  
ches  
Zaub

#### XIV. *Erythroskop und Melanoskop;* von E. Lommel.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus Zöllner's ökon. Fortschritten 1871 No. 6.)

**H**r. Simmler hat in Pogg. Ann. Bd. CXV, (1862) S. 599 einen kleinen Apparat, von ihm *Erythrophytoskop* genannt, beschrieben, welcher wegen seiner überraschenden Wirkung in weiteren Kreisen bekannt zu werden verdient, als dies bis jetzt der Fall gewesen zu seyn scheint. Das *Erythrophytoskop* besteht (nach einer von Wild angegebenen Modification) aus zwei übereinandergelegten farbigen Glasplättchen, einem blauen Kobaltglas und einem dunkelgelben Eisenoxydglas; zwei solche Paare, für jedes Auge eins, sind brillenartig in einen mit mattschwarzem Papier überzogenen und mit einem Ausschnitt für die Nase versehenen Carton gefasst. Man kann auch die Fassung mit einem passend ausgeschnittenen Rande versehen, welcher den Umgebungen der Augen sich anschmiegend seitliches Licht möglichst fernhält.

Betrachtet man durch eine solche Brille, am besten von einem schattigen Standpunkt aus, eine sonnenbeglänzte, vegetationsreiche Landschaft, so erscheinen die Pflanzen *leuchtend corallenroth*, der Himmel prächtig cyanblau, die Wolken röthlich violett, das Erdreich in verschiedenen Abstufungen violettgrau. Dabei ist dem Landschaftsbilde weder der anmuthige Wechsel von Licht und Schatten, noch der Reichthum der Farben verloren gegangen, diese scheinen vielmehr an Reinheit mit Sättigung gewonnen zu haben; der frischgeflügte Acker-Grund hebt sich in schwarzvioletter Neutraltinte kräftig ab von dem zarten Violettgrau des sandigen Weges; über dem herrlich blaugrünen See wölbt sich tiefblau der Himmel, an dem rosige Wolken schweben; aber geradezu märchenhaft wirkt das lichte Roth, in welches das gewohnte Grün der Pflanzen wie durch einen Zauber verwandelt erscheint.

Nur dem vegetabilischen Grün kommt die Eigenschaft zu, durch ein solches Glas betrachtet roth zu erscheinen; andere grüne Gegenstände, z. B. grün angestrichene Fensterläden oder Gartenzäune, grün gefärbte Papiere usw. werden einfach dunkelgrün gesehen.

Diese merkwürdige Wirkung des Erythrophytoskop läßt sich leicht erklären aus den optischen Eigenschaften der Gläsercombination einerseits und jenen des Blattgrüns andererseits.

Untersucht man das durch das blaue Kobaltglas durchgegangene Licht spectroscopisch, so findet man, dafs folgende Strahlengattungen darin enthalten sind: das äufserste Roth bis zur Fraunhofer'schen Linie *B* (bis 28<sup>1)</sup>), mit grofser Lichtstärke; ein schmaler und lichtschwächerer Streifen Gelbgrün (von 55 bis 60); endlich das Grün, Blau und Violett (von 77 an) bis ans Ende des Spectrums sehr lichtstark. Für die übrigen Theile des Spectrums (von 28 bis 55, von 60 bis 77) ist das Glas nahezu undurchsichtig, es „absorbirt“ dieselben.

Das gelbe Glas dagegen läßt das gesammte Roth, Orange, Gelb und Grün (bis 80) vollkommen gut durch, schwächt aber das Blaugrün und Blau bis *G* (127), und absorbirt vollständig das Violett von *G* an.

Die beiden Gläser mit einander combinirt sind daher nur für folgende Theile des Spectrums durchsichtig: für das äufserste Roth vor *B*, stark; für Gelbgrün zwischen 55 und 60 schwach; für Blaugrün und Blau zwischen 77 und 127, wovon jedoch nur das mittlere Blau ziemlich stark erscheint. Das gelbe Glas hat nur den Zweck, das vom Kobaltglas reichlich durchgelassene Blau und Violett so weit zu dämpfen, dafs es das im Vergleich mit anderen Theilen des Spectrums wenig lichtstarke äufserste Roth, auf welches es hier vorzugsweise ankommt, nicht mehr überwuchere.

Analysirt man in ähnlicher Weise das durch ein grünes Pflanzenblatt durchgegangene Licht, so findet man, dafs es

1) Die Zahlen beziehen sich auf die gewöhnlich gebrauchte Scale des Steinheil'schen Spectroskops, die Linie *D* bei 50 angenommen.

das ä  
dann  
zwich  
Spectr  
(72),  
noch  
an he  
stisch  
ganz  
dig v  
B und  
D  
grüne  
schei  
demje  
phyll  
beim  
er sch  
hinter  
ner  
dafs  
fen z  
und

1) V

2) F

in

S.

ei

so

F

d

ch

d

a

u

d

das äusserste Roth bis nahe an *B* vollkommen ungeschwächt, dann ziemlich lichtstark das Roth, Orange, Gelb und Grün zwischen *C* und *E* enthält. Im brechbareren Theile des Spectrums beginnt die Verdunkelung schon bald hinter *E* (72), das verdunkelte Grün, Blau und Violett bleibt aber noch sichtbar bis jenseits der Mitte von *F* und *G*; von hier an herrscht völliges Dunkel. Aber besonders charakteristisch ist, dass das *mittlere Roth zwischen B und C beinahe ganz fehlt*, in dem es von dem Pflanzenblatt fast vollständig verschluckt wird; im Spectrum erscheint daher zwischen *B* und *C* ein dunkler Streifen <sup>1)</sup>.

Der dunkle Streifen im Roth, wie ihn das in lebenden grünen Blättern enthaltene feste Chlorophyll giebt, unterscheidet sich jedoch in Lage und Aussehen deutlich von demjenigen einer Blattgrünlösung. Beim gelösten Chlorophyll beginnt der schwarze Streifen erst hinter *B* (bei 29); beim festen Chlorophyll der lebenden Blätter dagegen beginnt er schon merklich vor *B* (bei 27) und erstreckt sich bis hinter *C* (bis 36); tiefschwarz zeigt er sich aber nur in seiner ersten Hälfte, die zweite Hälfte ist blos verdunkelt, so dass er aus zwei unmittelbar an einander stossenden Streifen zu bestehen scheint, einem völlig schwarzen (27 bis 32) und einem schattenartig dunkeln (32 bis 36) <sup>2)</sup>.

1) Vergl. »Ueber das Verhalten des Chlorophylls zum Licht«, Oekon. Fortschr. No. 3, 1871. (Siehe auch das nächste Heft der Ann. S. 568.)

2) Befremdlich erscheint eine Mittheilung vom Hrn. Prof. J. J. Müller in Freiburg über »das Grün der Blätter« in Pogg. Ann. Bd. CXLII, S. 615. Als Hr. Müller »ein Handspectroskop gegen die Rückseite eines frischen Blattes richtete, dessen Vorderseite von der Sonne beschienen war, beobachtete er ein Spectrum, welches sich obengefähr von *F* bis *B* erstreckte, aber auf dieser ganzen Strecke nicht eine Spur der dunkeln Absorptionsbänder zeigte, welche für das Chlorophyll so charakteristisch sind.«

Der wahre Sachverhalt ist der oben im Text angegebene; das Grün der Blätter zeigt nicht nur die Absorption im Violett, sondern stets auch den charakteristischen dunkeln Streifen im Roth zwischen *B* und *C*.

Ich habe in dieser Hinsicht eine große Anzahl grüner Blätter aus den verschiedensten Pflanzenfamilien mittelst eines Steinheil'schen

Die grüne Farbe, in welcher uns die Pflanzen erscheinen, hat dieselbe Zusammensetzung wie das durch ein einzelnes Blatt gegangene Licht; indem das Sonnen- oder Tageslicht die Blätter bescheint, dringt es bis auf eine gewisse Tiefe in das chlorophyllhaltige Zellgewebe ein, und gelangt, nachdem ihm die oben genannten Strahlengattungen durch Absorption entzogen sind, aus den noch übrigen gemischt in unser Auge. Das von den Pflanzen zurückgestrahlte in seiner Mischung dem Auge grün erscheinende Licht enthält daher folgende Bestandtheile: *Das äußerste Roth bis nahe vor B vollkommen ungeschwächt; das Roth, Orange, Gelb und Grün zwischen C und E mit ziemlich großer Lichtstärke, endlich Dunkelgrün, Blau und Dunkelblau nur schwach bis etwa zur Mitte zwischen F und G; es enthält dagegen gar nicht oder nur äußerst schwach das Roth zwischen B und C, und eben so wenig das Dunkelblau und Violett von der Mitte zwischen F und G an.*

Man kann sich leicht überzeugen, daß das von den Pflanzen zerstreut zurückgeworfene Licht in der That die

Spectroskops untersucht. Alle, Monocotylen und Dicotylen, Coniferen und Farne, Laub- und Lebermoose, jüngere und ältere, hell- und dunkelgrüne Blätter, zeigen sowohl im durchgegangenen wie im reflectirten Licht den Absorptionsstreifen zwischen *B* und *C* als *dicken dunkeln Balken*. Die von Hrn. Müller speciell namhaft gemachten Pflanzen machen hievon keine Ausnahme. Auch im Mikrospectroskop zeigt jedes einzelne Chlorophyllkorn den genannten dunkeln Streifen.

Der irrthümliche Befund des Hrn. Müller läßt sich vielleicht in folgender Weise erklären. Das äußerste Roth, welches durch die grünen Blätter reichlich durchgeht und zurückgeworfen wird, wurde wegen des geringen Eindrucks, den es im Vergleich mit dem übrigen Roth, Orange-Gelb und Grün auf unser Auge macht, übersehen. Hr. Müller sah daher nur ein continuirliches Spectrum, welches von *F* bis *C* (nicht bis *B*!) sich erstreckte. Nun waren aber in dem zur Beobachtung verwendeten Handspectroskop »die Linien *D*, *C* und *B* nicht deutlich erkennbar, so daß die Grenzen der Spectra auf der rothen Seite nur durch Schätzung bestimmt werden konnten.« Bei dieser Schätzung scheint ein Fehler begangen, nämlich die Linie *C* für die Linie *B* genommen worden zu seyn.

Eine richtige Abbildung des Spectrums des Grüns der Blätter von Hrn. Hagenbach findet sich in Pogg. Ann. Bd. CXLI. Taf. II Fig. 9.

hier  
Spalt  
bele  
sieht  
für  
schrie  
auch  
Wei  
F  
birte  
nen  
kön  
cher  
dabe  
gest  
gen,  
wer

Pfla  
die  
nur  
Gel  
ein  
Nü  
zei

Str  
häl  
cy  
G  
sch  
vo  
lic  
fu  
so  
rü  
B

hier angegebene Zusammensetzung hat. Es genügt, das Spaltrohr des Spectroskops ins Freie hinaus auf eine gut beleuchtete Baum- oder Strauchgruppe zu richten. Man sieht alsdann genau das nämliche Spectrum, welches oben für das durch ein Pflanzenblatt durchgegangene Licht beschrieben wurde; sowohl die Absorption im Violett als auch der dunkle Streifen im mittleren Roth sind auf diese Weise deutlich zu erkennen.

Es ist klar, daß nur die durch das Pflanzenblatt absorbirten, d. h. die von ihm verschluckten und zurückbehaltenen Strahlen in den Zellen chemische Arbeit verrichten können; zurückgestrahlt werden nur jene, welche zu solcher Arbeit nicht verwendet worden sind. Wir können daher auch sagen, daß das grüne von den Pflanzen zurückgestrahlte Licht eine Mischung ist aus jenen Strahlengattungen, welche die Pflanze zu ihrer Lebensthätigkeit nicht verwerthen kann und daher als unbrauchbar wegwirft.

Die Wirkung unserer Gläsercombination hinsichtlich der Pflanzen läßt sich jetzt leicht erklären. Von allen durch die Pflanze zurückgestrahlten Lichtgattungen läßt das Glas nur das äußerste Roth reichlich, und eine schmale Portion Gelbgrün spärlich durchgehen; die Pflanzen müssen daher eine aus viel Rubinroth und wenig Gelbgrün gemischte Nüance, welche wir oben »Corallenroth« genannt haben, zeigen.

Der klare Himmel, dessen Licht die weniger brechbaren Strahlen spärlich, die brechbareren dagegen reichlich enthält, wird eine aus wenig Blaugrün und viel Blau gemischte cyanblaue Farbe zeigen. Die Wolken, wie alle weißen Gegenstände, welche das Sonnenlicht in unveränderter Mischung zurückwerfen, erscheinen in einer aus sämmtlichen von dem Glase durchgelassenen Lichtarten gemischten röthlich violetten Färbung. Grüne Pigmente, z. B. Schweinfurtergrün, Grünspan usw., welche die rothen Strahlen absorbiren und vorzugsweise Gelb, Grün und etwas Blau zurückwerfen, werden in einer aus viel Blaugrün und wenig Blau gemischten dunkelgrünen Farbe gesehen.

Die rothe Farbe, in welcher die Pflanzen durch das beschriebene Simmler'sche Erythrophytoskop betrachtet erscheinen, ist nicht ganz rein, indem sich ihr noch ein wenig Gelbgrün beimischt. Man kann diese Beimischung vermeiden, wenn man statt des gelben Glases ein *hellrothes* Ueberfangglas (Kupferoxydulglas) mit dem blauen Kobaltglas vereinigt. Ein solches Glas schwächt wie das Eisenoxydglas das Grün und Blau, zeigt aber gerade da, wo der helle gelbgrüne Streifen des Kobaltglases hinfällt, einen dunkeln Absorptionsstreifen. Diese neue Combination läßt also einerseits das äußerste Roth, andererseits Blaugrün und Blau, dagegen kein Gelbgrün durch. Die Wirkung ist der des zuerst beschriebenen Erythrophytoskops ähnlich, nur noch brillanter. Die Pflanzen erscheinen in reinem leuchtenden Rubinroth, der Himmel tief violettblau, die Wolken in zartem Purpur.

Ueberhaupt wird jede gefärbte durchsichtige Substanz, oder jede Combination aus solchen, deren durchgelassenes Licht ein ähnliches Spectrum giebt wie das der genannten Gläsercombinationen, auch einen ähnlichen Effect hervorbringen wie diese. Eine Lösung von *schwefelsaurem Indigo* z. B. von geeigneter Concentration, in einen parallelwandigen Glästrog gebracht, wirkt für sich allein schon als Erythrophytoskop; nur erscheinen alle Farben durch beige-mischtes Grün, welches durch die Indigolösung reichlich hindurchgeht, schmutzig und unrein. Auch eine Lösung von *Chlorophyll* mit einem blauen Kobaltglase combinirt, giebt eine ähnliche Wirkung.

Die schon von Hrn. Simmler als falsch erkannte Meinung, daß die durch die beschriebenen Apparate wahrgenommene rothe Färbung der Pflanzen von der Fluorescenz des Chlorophylls herrühre, muß entschieden verworfen werden. Das Fluorescenzlicht einer Chlorophylllösung entspricht seiner Brechbarkeit nach dem Spectralbezirk von *B* bis *C*, und würde sonach, wenn es vorhanden wäre, durch das Erythrophytoskop nicht durchgehen. Fluorescenzlicht ist gar nicht vorhanden, denn das feste Chloro-

phyll,  
escirt

Die  
Abent  
gesätt  
sonde  
wolle  
lernen  
Land  
Blatt  
der

Die  
dunk  
läßt  
her  
dunk  
fsers  
aufse

Die  
eine  
Aug  
sich  
für  
sche  
mal  
ob

tete

und  
hell  
dän  
mit  
and  
unt  
gar  
zer

phyll, so wie es in den Pflanzenblättern enthalten ist, fluorescirt überhaupt nicht.

Das Erythrophytoskop, indem es die Pflanzenwelt ins Abentheuerlich umfärbt und die übrigen Gegenstände mit gesättigteren Farben schmückt, beeinträchtigt nicht nur nicht, sondern erhöht noch die Anmuth der Landschaft. Wir wollen jetzt noch zwei andere Gläsercombinationen kennen lernen, welche zwar ihrer Einfarbigkeit wegen den Reiz des Landschaftsbildes vermindern, dafür aber *das Verhalten des Blattgrüns zu verschiedenartigem rothen Licht* in belehren der Weise zur Anschauung bringen.

Die Combination eines blauen Kobaltglases mit einem dunkelrothen Ueberfangglas (Rubinglas, Kupferoxydulglas) läßt nur das äußerste Roth vor *B* durch. Es werden daher alle Gegenstände durch dieselbe betrachtet heller oder dunkler rubinroth gesehen. Die Pflanzen, welche das äußerste Roth in reichlicher Menge ausstrahlen, erscheinen außerordentlich hell.

Eine sonnenbeschienene Baumkrone erscheint so hell als eine weiße Wolke; das Blätterwerk, welches mit bloßem Auge gesehen dunkel vom klaren Himmel absticht, zeichnet sich jetzt hell auf dunklem Grunde ab; der Rasen, welcher für das bloße Auge dunkler ist als der bekieste Weg, erscheint hell, der Kiesweg dunkel. Man erhält den für die malerische Wirkung freilich wenig günstigen Eindruck, als ob Rasen, Sträucher, Bäume weiß gepudert wären.

Wir wollen diese Gläsercombination, in oben angedeuteter Weise brillenartig gefaßt, als *Erythroskop* bezeichnen.

Combinirt man ferner ein dunkelrothes nur für Roth und Orange bis *D* hin durchgängiges Rubinglas mit einem hellvioletten Glas, welches das äußerste Roth und das Orange dämpft, so geht durch beide Gläser zusammen nur das mittlere Roth in erheblicher Stärke durch. Die rothe Nuance dieser Combination ist von der der vorigen kaum zu unterscheiden. Himmel, Wolken, Häuser, Erdreich werden ganz eben so gesehen wie durch das Erythroskop, die Pflanzen dagegen erscheinen dunkel, fast schwarz. Der Grund

dieser Erscheinung ist, dafs das rothe Licht zwischen *B* und *C*, für welches das Glas vorzugsweise durchsichtig ist, von den Pflanzen kräftig absorbiert und nur spärlich zurückgestrahlt wird. Die Pflanzen müßten noch dunkler erscheinen, wenn es gelänge, auch noch die Antheile des Roth vor *B* und hinter *C*, welche immer noch, wenn auch schwächer, durch die Gläsercombination hindurchgehen, völlig zu beseitigen. Es gelang mir aber nicht, einen durchsichtigen Körper (oder eine Zusammenstellung solcher) aufzufinden, der gerade nur den Spectralbezirk von *B* bis *C* durchliesse. Die beschriebene Combination giebt jedoch immerhin eine befriedigende Leistung; wir wollen sie *Melanoskop* nennen.

Ein Blick durch diese »gefärbten Brillen« erläutert uns sonach eine wichtige Wahrheit: sie zeigt uns den enormen Unterschied in dem Verhalten der Pflanzen zu dem äussersten Roth einerseits, und dem mittleren Roth andererseits.

Das *Erytroskop* zeigt, dafs das äusserste Roth vor *B* von den Pflanzen reichlich zurückgestrahlt wird, und sonach in den Zellen nicht zur Verwendung gelangte.

Das *Melanoskop* dagegen zeigt, dafs das mittlere Roth (zwischen *B* und *C*) von den Pflanzen verschluckt und zurückbehalten wird; gerade diese durch das Chlorophyll so überaus kräftig absorbirten und dabei mit hoher mechanischer Intensität ausgestatteten Strahlen aber sind es, welche die Assimilationsthätigkeit der Pflanze vorzugsweise anregen<sup>1)</sup>.

1) Vergl. Ock, Fortschr. No. 3 (Märznummer) 1871.

XV

Di  
pelb  
Glä  
ters  
den  
tre  
eine  
eine  
sich  
Lich  
terth  
das  
abge  
Ver  
men  
mach  
and  
grei  
schu  
S. 1  
pola  
bire  
sche  
dem  
mer  
nehr  
man  
dure  
von  
tion

**XV. Ueber die subjectiven Farben an den Doppelbildern farbiger Glasplatten;  
von H. W. Dove.**

(Aus d. Monatsbericht d. K. Akad. d. Wiss. April 1871.)

Die subjectiven Farbenerscheinungen, welche an den Doppelbildern eines Schatten werfenden Körpers auf farbigen Gläsern entstehen, sind der Gegenstand mannigfacher Untersuchungen geworden. In geringerem Grade ist das bei den analogen Erscheinungen der Fall, welche dann hervortreten, wenn man statt des Schatten werfenden Körpers eine den Dimensionen desselben entsprechende Spalte in einem undurchsichtigen Schirm anwendet, wobei die Farben sich scheinbar umkehren, weil nun sich die Stellen, wo das Licht allein von der Vorderfläche und allein von der Hinterfläche gespiegelt wird, gegenseitig vertauschen, während das zusammenfallende Licht beider Spiegelungen vollständig abgeblendet wird. Will man bei dieser Modification des Versuches dieß zusammenfallende Licht zugleich wahrnehmen, so muß man die Oeffnung in dem Schirme so groß machen, daß die entstehenden Bilder theilweise über einander fallen, wobei bei dünnen Gläsern allerdings die übergreifenden objectiv und subjectiv gefärbten Ränder sehr schmal werden. Im Jahr 1838 habe ich (Pogg. Ann. 45 S. 158 und neue Farbenlehre S. 274) durch Anwendung polarisirten Lichtes, durch prismatische Analyse und absorbirende Media die Bedingungen, unter welchen beide Erscheinungen hervortreten, näher zu erläutern gesucht, nachdem Fechner (Pogg. Ann. Bd. 44 S. 225) darauf aufmerksam gemacht hatte, daß die subjectiven Farben ausnehmend an Schönheit und Deutlichkeit gewinnen, wenn man die farbigen Gläser hinten mit Spiegelfolie belegt, wodurch es mir möglich wurde, das von der Vorderfläche und von der Hinterfläche reflectirte Licht durch ihren Polarisationszustand zu unterscheiden. Die Frage, ob die auf ver-

schiedenfarbigen Gläsern sehr verschieden gefärbten Nebenbilder nur subjectiv gefärbt seyn, objectiv hingegen identisch, wurde dadurch bejaht, daß ihre Spectra identisch sich zeigten, während an den Spectris der sie erzeugenden Farben die Unterschiede der Absorptionsspectra sich entschieden geltend machten.

Bei diesen Versuchen ist aber eine Frage nicht erledigt worden, ob die subjective Farbe in voller Strenge die Ergänzungsfarbe der sie hervorrufenden objectiven Farbe sey, d. h. ob sie mit dieser zusammenfallend wirkliches Weiß gebe. Entspricht nämlich die Intensität der subjectiven Färbung der Intensität der sie hervorrufenden objectiven Farbe, so kann jene nur dann die wahre Ergänzungsfarbe dieser seyn, wenn die Intensität des von der Vorderfläche reflectirten farblosen Lichtes gleich ist der Intensität des von der Hinterfläche reflectirten farbigen. Ist jenes Licht heller als dieses, so wird der subjectiven Färbung weißes Licht sich hinzufügen, im umgekehrten Falle farbiges.

In Pogg. Ann. Bd. 71 S. 110 (Farbenlehre S. 223) habe ich folgenden Versuch beschrieben: »Auf das glänzende Knöpfchen eines Kaleidophon fiel das Licht einer Kerze, während das Tageslicht durch allmähliges Schließen des Fensterladens so regulirt wurde, daß neben dem orangegelben, durch Reflex der Kerze entstehenden Lichtpunkt ein gleich heller von weißem Tageslicht fiel. Es wurde nun der Stab, welcher das Knöpfchen trug, in schwingende Bewegung gesetzt, und auf diese Weise zwei genau gleichgestaltete Lichtlinien erhalten, eine objectiv orange, die andere prachtvoll subjectiv gefärbt. Die Durchschnittspunkte dieser Curven scheinen nicht vollständig weiß«. Dieser Versuch ist nicht entscheidend, eben weil die Gleichheit beider Beleuchtungen nur durch Schätzung erhalten wurde. Es handelt sich also darum, eine Methode zu finden, bei welcher die Gleichheit in aller Strenge erhalten werden kann.

Legt man auf einen gut polirten Metallspiegel ein dünnes farbiges Glas, so ist das von der Hinterfläche gespiegelte Licht viel intensiver als das von der Vorderfläche zu-

rückgesendete. Ist hingegen bei einem dicken Glase die Absorption sehr bedeutend, so findet das Umgekehrte statt. Es ist daher einleuchtend, daß bei allmählig zunehmender Dicke die Intensität beider Bilder durch ein Uebergangsstadium vollständiger Gleichheit hindurchgehen muß. Aus diesem Grunde habe ich statt farbiger an der Hinterfläche mit Spiegelfolie belegter Planscheiben als spiegelnde Vorrichtung prismatische Platten angewendet, bei welchen die Hinterfläche einen sehr spitzen Winkel mit der Vorderfläche macht. Diese gewähren außerdem den Vortheil, daß die bei Planscheiben äußerst schmalen übergreifenden Ränder nun eine erhebliche Breite erhält, was für die Beurtheilung der Farbe äußerst vortheilhaft ist. Da aber möglicher Weise die Veränderung der Dicke der Platte nicht ausreicht, um jenen Durchgang zu erhalten, so wurden drei Methoden, die relative Intensität der Doppelbilder zu verändern, combinirt. Diese sind:

- 1) Die früher erwähnte Steigerung des innerlich gespiegelten Lichtes durch Belegen mit Spiegelfolie.
- 2) Die auch bei farblosen Platten ungleiche Veränderung der Intensitäten des äußerlich und innerlich gespiegelten Lichtes durch Veränderung des Einfallswinkels.
- 3) Die sich steigernde Absorption in farbigen prismatischen Platten, wenn man unter dem unveränderten Einfallswinkel diese senkrecht auf die Richtung ihrer Kante für das ruhende Auge verschiebt.

Diese Methoden lassen sich in ihrer Combination in gleicher Weise bei Tages- und Lampenbeleuchtung anwenden. Für Tagesbeleuchtung betrachtet man bei der Verschiebung der spiegelnden Platte die weite, runde, durch das Himmelslicht beleuchtete Oeffnung eines Schirmes, für Abendbeleuchtung eignet sich am besten die Betrachtung der milchweißen Glocke einer hellen Lampe. Prismatische Scheiben stark absorbirender Flüssigkeiten, wie Indigolösung, erhält man am bequemsten durch capillares Aufsaugen zwischen schwach geneigten in dieselbe tauchenden farblo-

sen Planscheiben, von denen die hintere auf ihrer Rückseite mattgeschliffen ist.

Der Einfluss der prismatischen Form der Gläser tritt sehr deutlich durch folgende Versuche hervor. Man legt eine farbige Planscheibe auf einen gut polirten Stahlspiegel, und erhält die von der Vorder- und Hinterfläche entstehenden Bilder der Dicke des Glases entsprechend schwach an den Rändern übergreifend, und hier an der einen Seite die objective, an der anderen die subjective Farbe. Neigt man nun das farbige Glas gegen den ruhenden Spiegel, so dass sich zwischen denselben ein Luftprisma von zunehmender Neigung seiner Seitenflächen bildet, so entsteht, während die Helligkeit der übergreifenden Ränder bei dem Wegfall der Belegung erheblich abnimmt, nun ein drittes Bild, welches sich beliebig gegen das Bild von der Vorderfläche verschieben lässt, so dass sowohl der objective als subjective Theil eine große Ausdehnung gewinnt. Hierbei fallen natürlich die Unterschiede weg, welche der zunehmenden Absorption bei wirklich prismatischen Gläsern ihre Entstehung verdanken.

Die hier beschriebenen Versuche geben also ein einfaches Mittel an die Hand, die subjectiven Farben für eine gegebene Beleuchtung in größter Stärke zu entwickeln, und durch prismatische Analyse des Lichtes in dem Raume des Ueberdeckens sich zu überzeugen, dass sie in der That die Ergänzungsfarbe der sie hervorrufenden objectiven Farben sind.

Betrachtet man die auf einem Metallspiegel liegende oder hinten mit Spiegelfolie belegte prismatische Platte mit einem Nicol unter dem Polarisationswinkel der vom weissen Tageslicht beleuchteten Vorderfläche, so wird bei der Drehung des Nicols das äusserlich gespiegelte Licht allmählig bis zum Verschwinden geschwächt. Während die Intensität der objectiven Farbe des Glases ununterbrochen zunimmt, der Eindruck derselben also immer gesättigter wird, färbt sich das vorher an der Stelle des Zusammenfallens beider Bilder gesehene Weiss immer stärker, bis es beim Verschwinden des Nebenbildes zuletzt die objective Farbe voll-

kom  
also  
Ers  
falls  
nach  
weg

derf  
Färl  
beha  
voll  
über  
jecti  
herv

U  
tivel  
eine  
von  
auf  
das  
nutz  
chen  
mach  
steh  
sung  
gun

kommen angenommen hat. In entsprechender Weise treten also bei dem Vor- und Zurückdrehen des Nicols dieselben Erscheinungen ein, als wenn man bei unverändertem Einfallswinkel das Auge von dem dünnern Theil der Platte nach dem dicken hin oder in entgegengesetztem Sinne bewegt.

Auf einer Verminderung der Intensität des von der Vorderfläche reflectirten Lichtes beruht es ferner, daß sie die Färbung der Platte steigert, wenn man die Vorderfläche behaucht.

Es ist selbstverständlich und wird durch die Versuche vollständig bestätigt, daß unter den Bedingungen, wo die übereinander fallenden Bilder Weiß geben, auch die subjective an dem Rande eines Schatten werfenden Körpers hervortretende Farbe ihre größte Intensität erhält.

#### XV. *Anwendung von Hohlspiegeln für die Poggendorff'sche Spiegelvorrichtung; von J. Müller.*

Um die Poggendorff'sche Spiegelvorrichtung zu objectiver Darstellung zu verwenden, wurden bisher die von einer Lichtlinie ausgehenden Strahlen nach ihrer Reflexion von dem Planspiegel durch eine passend aufgestellte Linse auf eine Scale projecirt. In dieser Weise ist u. a. auch das Meissner-Meyerstein'sche Spiegelgalvanometer benutzt worden. Die Anwendung von Linsen zu dem fraglichen Zweck ist aber nicht allein umständlich, sondern sie macht auch, wenn die Linsen unverändert an ihrer Stelle stehen bleiben, eine wenn auch nur annähernd genaue Messung unmöglich.

Diese Uebelstände fallen weg, wenn man mit Beseitigung der Linsen Hohlspiegel von entsprechenden Dimen-

sionen statt der Planspiegel in Anwendung bringt, wie ich dieß mit dem besten Erfolge sowohl bei dem Meyerstein'schen Spiegelgalvanometer als auch bei meinem, im CXXXV. Bande dieser Annalen beschriebenen Apparate zur Messung der thermischen Ausdehnung fester Körper gethan habe. Bei diesem Apparate wurde der Planspiegel *s* Fig. 3 und 4 der Taf. VI des citirten Bandes durch einen Hohlspiegel von 0,8 Meter Brennweite und 8 Centimeter Durchmesser ersetzt. Als der horizontale, durch eine dahinter gesetzte Lampenflamme erleuchtete Spalt *q* Fig. 5 Taf. VI 1,1 Meter von dem Hohlspiegel *s* entfernt war, fiel das scharfe Bild *m* dieses Spaltes auf den 3 Meter vom Hohlspiegel *s* aufgestellten Maafsstab (NB. bei Weglassung der Linse *l*). Wenn bei diesem Arrangement ein Zinkstab in den Apparat eingelegt ist, so geht das Spiegelbild *m* ungefähr um 22 Centimeter in die Höhe, wenn die Temperatur des Stabes um 70° C. erhöht wird. Die an dem Maafsstab abgelesene Verschiebung kann aber nun ohne Weiteres als Zahlenwerth von *n* in die Gleichung 1) auf Seite 673 eingesetzt werden, wenn man den Ausdehnungscoefficienten berechnen will.

Die bei den *Spiegelgalvanometern* anzubringenden Hohlspiegel dürfen zwar keine merklich kleinere Brennweite, sie müssen aber einen bedeutend kleineren Durchmesser haben. Der an unserem Spiegelgalvanometer angebrachte Hohlspiegel hat nur 1,8 Centimeter Durchmesser.

Die von mir zu obigen Zwecken benutzten Hohlspiegel wurden aus dem optischen Institut von Nietsche und Günther in Rathenow (Brandenburg) bezogen.

Freiburg im August 1871.